

549,708

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年10 月14 日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/087810 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 33/08, 53/00 (74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003806
- (22) 国際出願日: 2004 年3 月19 日 (19.03.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-091117 2003 年3 月28 日 (28.03.2003) JP
特願2003-091118 2003 年3 月28 日 (28.03.2003) JP
特願 2003-361596 2003 年10 月22 日 (22.10.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 武貞 健太郎 (TAKESADA, Kentaro) [JP/JP]; 〒5730091 大阪府枚方市菊丘町18-16-401 Osaka (JP). 眞鍋 貴雄 (MANABE, Takao) [JP/JP]; 〒5200531 滋賀県滋賀郡志賀町小野水明1-9-12 Shiga (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ACRYLIC ELASTOMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: アクリル系エラストマー組成物

(57) Abstract: An acrylic elastomer composition is characterized by being composed of an acrylic elastomer (A) and a polyorganosiloxane graft polymer (B). The acrylic elastomer composition is excellent in formability and extremely excellent in mechanical properties, and has both low-temperature characteristics and oil resistance. Examples of the acrylic elastomer (A) may include acrylic rubbers and acrylic block copolymers.

(57) 要約: 本発明は、(A) アクリル系エラストマー、及び (B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体、からなることを特徴とするアクリル系エラストマー組成物であって、成形加工性に優れ、機械物性に非常に優れ、且つ低温特性と耐油性を併せ持つ。(A) アクリル系エラストマーとしては、アクリルゴム、およびアクリル系ブロック共重合体が例示できる。

WO 2004/087810 A1

明細書

アクリル系エラストマー組成物

5 技術分野

本発明は、成形加工性に優れ、機械物性に非常に優れ、且つ低温特性と耐油性を併せ持つアクリル系エラストマーとポリオルガノシロキサン系グラフト重合体からなるアクリル系エラストマー組成物に関する。

10 背景技術

アクリルゴムやアクリル系ブロック共重合体のアクリル系エラストマーは、アクリル酸エステルを主成分とする重合体であって、一般に耐熱性、耐油性に優れたエラストマー材料として知られており、オイルシール、Ｏリングやパッキンなどのシール材の成形材料として使用されている。しかし、一般に、アクリル系エラストマーは低温での脆化という問題があり、低温特性の更なる改善が望まれていた（自動車用高分子材料の開発、シーエムシー出版、１９８９年、ｐ２１９）。

一方で、低温特性を改善するために、低ガラス転移温度を有するアクリル酸エステルをモノマー成分として加えたアクリル系エラストマーも開発されてきているが、耐油性や機械強度といった諸物性を悪化させる影響も無視できず、更なる改善策が望まれている（自動車用高分子材料の開発、シーエムシー出版、１９８９年、ｐ２１９）。

さらに、一般的に耐油性と低温特性は相反する物性であり（国際公開第０２／０６８４８２号パンフレット）、耐油性と低温特性を両立するエラストマー素材の開発が望まれていた。

25 発明の開示

本発明は、成形加工性に優れ、機械物性に非常に優れ、且つ低温特性と耐油性を併せ持つアクリル系エラストマーとポリオルガノシロキサン系グラフト重合体

からなる組成物を開発することを目的とする。

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、（Ａ）アクリル系エラストマー、及び（Ｂ）ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体、からなるアクリル系エラストマー組成物が、低温特性と耐油性を併せ持ち、更には金型離型性などの成形加工性、機械物性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、（Ａ）アクリル系エラストマー、及び（Ｂ）ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体からなることを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

10 好適な実施態様としては、（Ａ）アクリル系エラストマー５０～９８重量％、及び（Ｂ）ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体５０～２重量％、からなることを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

好適な実施態様としては、（Ａ）アクリル系エラストマーが、アクリルゴムであることを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

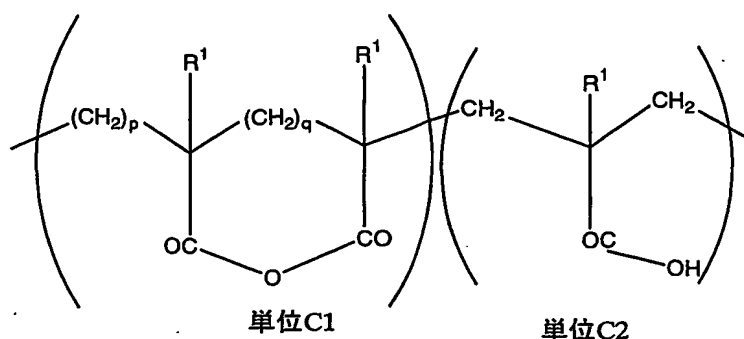
15 好適な実施態様としては、アクリルゴムが、アクリルゴム全体中、架橋単量体単位を０．０１～２０重量％含有することを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

好適な実施態様としては、アクリルゴムと（Ｂ）ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体の合計１００重量部に対して、架橋剤を０．００５～１０重量部含有することを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

20 好適な実施態様としては、（Ａ）アクリル系エラストマーが、
（ａ）アクリル系重合体ブロックと、
（ｂ）メタアクリル系重合体ブロックからなる、
アクリル系ブロック共重合体であることを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

25 好適な実施態様としては、アクリル系ブロック共重合体中に、

一般式 (1) :



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい、 p は0または1の整数、 q は0～3の整数)で表わされる酸無水物基を含有する単位(c1)および／又はカルボキシル基を含有する単位(c2)からなる単位を有することを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

好適な実施態様としては、アクリル系ブロック共重合体全体中、カルボキシル基を含有する単位(c2)を0.1～50重量%含有することを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

好適な実施態様としては、アクリル系ブロック共重合体全体中、アクリル系重合体ブロック(a)を40～90重量%含有し、メタアクリル系重合体ブロック(b)60～10重量%含有することを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

好適な実施態様としては、アクリル系重合体ブロック(a)が、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-メトキシエチルからなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体を含有する単位50～100重量%、及びこれらと共重合可能な他のアクリル酸エステルおよび／又は他のビニル系単量体を含有する単位0～50重量%からなること特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

好適な実施態様としては、アクリル系重合体ブロック(a)全体中、アクリル酸2-メトキシエチル5重量%～90重量%、及びアクリル酸 n -ブチル5重量%～90重量%、更にアクリル酸エチル5重量%～90重量%を含有することを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

好適な実施態様としては、アクリル系ブロック共重合体が原子移動ラジカル重合により製造されたものであることを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

5 好適な実施態様としては、(B)ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体が、グラフト成分含有量5～40重量%とポリオルガノシロキサン含有量95～60重量%からなるポリオルガノシロキサン系グラフト重合体であることを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

10 好適な実施態様としては、(B)ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体のグラフト成分全体中のメタアクリル酸アルキル含量が5～99.5重量%、アクリル酸アルキル含量が95～0.5重量%であるポリオルガノシロキサン系グラフト重合体であることを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

15 好適な実施態様としては、(B)ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体のグラフト成分全体中のメタアクリル酸アルキル成分がメタアクリル酸n-ブチル0.5～50重量%を必須とすることを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

好適な実施態様としては、(B)ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体のグラフト全体中メタアクリル酸またはアクリル酸0.5～10重量%を含有することを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

20 好適な実施態様としては、(A)アクリル系エラストマーが、アクリル系重合体ブロック(a1)およびメタクリル系重合体ブロック(b)からなるアクリル系ブロック共重合体(E-1)と、アクリル系重合体ブロック(a1)とは異なるアクリル系重合体ブロック(a2)およびメタクリル系重合体ブロック(b)からなるアクリル系ブロック共重合体(E-2)の混合物からなるアクリル系ブロック共重合体であって、アクリル系ブロック共重合体(E-1)の低温脆化温度が、アクリル系ブロック共重合体(E-2)の低温脆化温度よりも5℃以上高いことを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

25

好適な実施態様としては、(A)アクリル系エラストマー100重量部に対して、滑剤0.1～10重量部、無機充填剤0.1～100重量部、熱可塑性樹脂

0. 1～100重量部を含有することを特徴とするアクリル系エラストマー組成物に関する。

また本発明は、アクリル系エラストマー組成物からなる成形体に関する。

また本発明は、アクリル系エラストマー組成物の成形体からなる自動車・電気・

5 電子用部品に関する。

本発明におけるアクリル系エラストマーとポリオルガノシロキサン系グラフト重合体からなる組成物は、耐油性、低温特性、機械特性にとくに優れることから、自動車用、または電気製品用成型品に好適に使用することができる。

10 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の組成物について詳細に説明する。本発明のアクリル系エラストマー組成物は、(A) アクリル系エラストマー、及び(B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体からなることを特徴とするアクリル系エラストマー組成物である。

15

<(A) アクリル系エラストマー>

(アクリルゴム)

本発明におけるアクリル系エラストマー(A)としては、アクリルゴムが好適に使用できる。アクリルゴムは、炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよび炭素数2～8のアルコキシアルキル基を有するアルコキシアルキルアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種を主成分とするアクリル酸エステル系単量体単位であり、好ましくはこれに少量の水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、反応性ハロゲン基、アミド基または不飽和基等の架橋性基を有する不飽和単量体を共重合させたものが用いられる。

25 アクリルゴム中のアクリル酸エステル系単量体単位含有量は、50重量%以上であれば特に限定されない。例えば、前記アクリル酸エステル系単量体単位以外の単位として、架橋性単量体単位を含有していると、後述の架橋剤と併用することで、機械的強度や圧縮永久歪みを特に改善することができる。架橋性単量体単位

の含有量としては、アクリルゴム全体中、0.01～20重量%が好ましく、さらには、0.02～15重量%であることが好ましい。架橋性単量体単位の含有量が0.01重量%よりも少ないと、架橋後の物性の向上が十分でない場合があり、20重量%よりも多いと、架橋密度が高くなりすぎて脆くなるなど、かえって物性低下を招く場合がある。

アクリル酸エステル系単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、オクチルアクリレートなどアクリル酸エステル系単量体；メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレートなどのアルキルアルコキシ基を有するアクリル酸エステル系単量体、などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

架橋性単量体としては、公知の架橋性成分を広く使用することができるが、例えば、活性ハロゲンを含む単位、不飽和二重結合を含む単位、エポキシ基を含む単位、等の架橋性成分を含む、前記アクリル酸エステル系単量体と共重合可能な単量体のことである。

さらに具体的には、活性ハロゲンを含む単量体としては、(1) 2-クロロエチルビニルエーテル、2-クロロエチルアクリレート、ビニルベンジルクロライド、(2) ビニルクロロアセテート、アリルクロロアセテート、(3) グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエステルなどのグリシジル化合物とモノクロロ酢酸との付加反応生成物、あるいは(4) α -または β -ハロゲン置換脂肪族モノカルボン酸のアルケニルエステル、(メタ)アクリル酸のハロアルキルエステル、ハロアルキルアルケニルエステル、ハロアルキルアルケニルケトンまたはハロアセトキシアルキルエステル、ハロアセチル基含有不飽和化合物等の架橋サイトハロゲン含有単量体等が例示される。また、不飽和二重結合を含む単位としては、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエンなどの共役ジエン系単量体、エチリデンノルボルネン、ビニリデンノルボルネンなどの不飽和ノルボルネン系単量体、2-ブテニル(メタ)アクリレート、

3-メチル-2-ブテニル(メタ)アクリレート、3-メチル-2-ペンチル(メタ)アクリレート、3-メチル-2-ヘキセニル(メタ)アクリレートなどのアルケニル(メタ)アクリレート等が例示される。また、エポキシ基を有する単位としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等が例示される。

本発明におけるアクリルゴムにおいては、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲で、上記単量体単位以外に、アクリル酸エステル系単量体と共重合可能な単量体単位を含有していてもよい。その具体例としては、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリルアミド、塩化ビニル、アクリル酸、アクリル酸エステル、ポリアルキレングリコールアクリル酸エステル、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、メタクリロニトリル、塩化ビニリデンなどのビニル系単量体、などが挙げられる。アクリルゴムの製造方法は特に限定されず、公知の方法で重合すればよい。

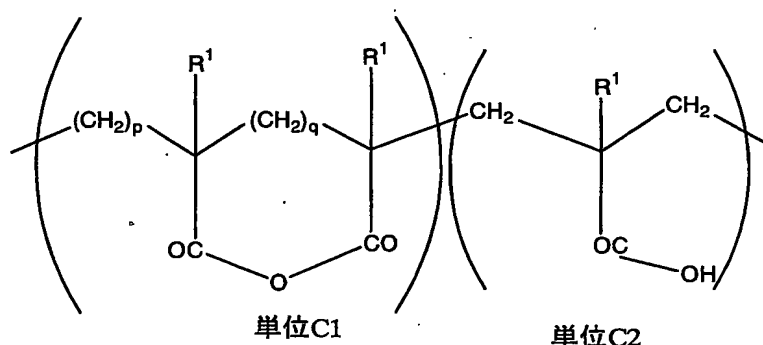
(アクリル系ブロック共重合体)

また、本発明におけるアクリル系エラストマー(A)としては、アクリル系ブロック共重合体が好適に使用でき、(a)アクリル系重合体ブロックと、(b)メタアクリル系重合体ブロックからなる、アクリル系ブロック共重合体であることが好ましい。アクリル系ブロック共重合体の構造は、線状ブロック共重合体であってもよく、分岐状(星状)ブロック共重合体であってもよく、これらの混合物であってもよい。アクリル系ブロック共重合体の構造は、必要とされるアクリル系ブロック共重合体の物性、アクリル系ブロック共重合体の低温脆化性を大幅に改善するために使用される可能性のあるポリオルガノシロキサン系グラフト重合体(B)などとの組成物に必要とされる加工特性や機械特性などに応じて使いわければよいが、コスト面や重合容易性の点から、線状アクリル系ブロック共重合体であるのが好ましい。

前記線状アクリル系ブロック共重合体は、いずれの線状ブロック構造のものであってもかまわないが、その物性または組成物にした場合の物性の点から、アク

リル系ブロック共重合体を構成するアクリル系重合体ブロック（a）（以下、いずれも重合体ブロック（a）またはブロック（a）ともいう）およびメタアクリル系重合体ブロック（b）（以下、重合体ブロック（b）またはブロック（b）ともいう）が、一般式： $(a-b)_n$ 、一般式： $b-(a-b)_n$ 、一般式： $(a-b)_n-a$ （ n は1～3の整数）で表わされるアクリル系ブロック共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアクリル系ブロック共重合体であることが好ましい。これらの中でも、加工時の取扱い容易性や、組成物にした場合の物性の点から、 $a-b$ 型のジブロック共重合体、 $b-a-b$ 型のトリブロック共重合体またはこれらの混合物が好ましい。

10 本発明のアクリル系ブロック共重合体中に、一般式（1）：



（式中、 R^1 は水素原子またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい、 p は0または1の整数、 q は0～3の整数）で表わされる単位（c）を有することが好ましい。単位（c）は、酸無水物基を含有する単位（c1）及び／又はカルボキシル基を含有する単位（c2）からなる単位であり、アクリル系重合体ブロック（a）及びメタアクリル系重合体ブロック（b）の少なくとも一方の重合体ブロックあたりに1個以上含まれていればよく、その数が2個以上の場合には、その単量体が重合されている様式はランダム共重合であってもよくブロック共重合であってもよい。

20 単位（c）のブロック共重合への含有の仕方を $b-a-b$ 型のトリブロック共重合体を例にとって表わすと、 $(b/c)-a-b$ 型、 $(b/c)-a-(b/c)$ 型、 $c-b-a-b$ 型、 $c-b-a-b-c$ 型、 $b-(a/c)-b$ 型、 b

—a—c—b型、b—c—a—b型などで表わされ、これらのいずれであってもよい。ここで(a/c)とは、ブロック(a)に単位(c)が含有されていることを表わし、(b/c)とは、ブロック(b)に単位(c)が含有されていることを表わし、c—a—、a—c—とは、ブロック(a)の端部に単位(c)が結合していることを表わす。表現は、(a/c)、(b/c)、c—a—、a—c—などであるが、これらはいずれもブロック(a)またはブロック(b)に属する。

アクリル系ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量は、30,000～500,000が好ましく、40,000～400,000がより好ましく、50,000～30,0000がさらに好ましい。分子量が30,000未満であるとエラストマーとして十分な機械特性を発現することができない場合があり、500,000を超えると加工特性が低下する場合がある。

アクリル系ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)としては、1～2であるのが好ましく、1～1.8であるのが更に好ましい。Mw/Mnが2をこえるとアクリル系ブロック共重合体の均一性が低下する場合がある。尚、本発明で、数平均分子量及び重量平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いてクロロホルムを移動相とし、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

アクリル系ブロック共重合体を構成するアクリル系重合体ブロック(a)とメタアクリル系重合体ブロック(b)との組成比は、要求される物性、組成物の加工時に要求される成形性、およびアクリル系重合体ブロック(a)とメタアクリル系重合体ブロック(b)にそれぞれ必要とされる分子量などから決めればよい。好ましいアクリル系重合体ブロック(a)とメタアクリル系重合体ブロック(b)の組成比の範囲を例示すると、アクリル系重合体ブロック(a)が40～90重量%、更には45～80重量%、特には50～70重量%、メタアクリル系重合体ブロック(b)が60～10重量%、更には55～20重量%、特には50～

30重量%であるのが好ましい。アクリル系重合体ブロック（a）の割合が40重量%より少ない場合には、エラストマーとしての機械特性、特に破断伸びが低下したり、柔軟性が低下する場合があります、90重量%より多い場合には、機械強度が低下する場合があります。

- 5 アクリル系ブロック共重合体を構成するアクリル系重合体ブロック（a）とメタアクリル系重合体ブロック（b）とのガラス転移温度の関係は、アクリル系重合体ブロック（a）のガラス転移温度を Tg_a 、メタアクリル系重合体ブロック（b）のそれを Tg_b とした場合、下式の間係を満たすことが好ましい。

$$Tg_a < Tg_b$$

- 10 前記重合体ブロック（アクリル系重合体ブロック（a）およびメタアクリル系重合体ブロック（b））のガラス転移温度（ Tg ）は、概略、下記Foxの式にしたがい、重合体ブロックにおける単量体の重量比率を用いて求めることができる。

$$1/Tg = (W_1/Tg_1) + (W_2/Tg_2) + \dots + (W_m/Tg_m)$$

15 $W_1 + W_2 + \dots + W_m = 1$

（式中、 Tg は重合体ブロックのガラス転移温度を表わし、 Tg_1 , Tg_2 , ..., Tg_m はそれぞれ重合した単量体（ホモポリマー）のガラス転移温度を表わす。また、 W_1 , W_2 , ..., W_m はそれぞれ重合した単量体の重量比率を表わす。

- 20 前記Foxの式における重合した単量体それぞれのガラス転移温度は、たとえば、ポリマーハンドブック3版（Polymer Handbook Third Edition）（ウイレイインターサイエンス（Wiley-Interscience）, 1989）に記載されており、本明細書ではこの値を用いる。

- 25 また本発明のアクリル系エラストマー（A）としては、アクリル系重合体ブロック（a1）およびメタクリル系重合体ブロック（b）からなるアクリル系ブロック共重合体（E-1）と、アクリル系重合体ブロック（a1）とは異なるアクリル系重合体ブロック（a2）およびメタクリル系重合体ブロック（b）からなるアクリル系ブロック共重合体（E-2）の混合物からなるアクリル系ブロック共

重合体であって、アクリル系ブロック共重合体（E-1）の低温脆化温度が、アクリル系ブロック共重合体（E-2）の低温脆化温度よりも5℃以上高いものであることが好ましい。

アクリル系エラストマー（A）を構成するアクリル系ブロック共重合体（E-1）とアクリル系ブロック共重合体（E-2）は、低温脆化温度が異なるのが特徴で、アクリル系ブロック共重合体（E-1）の低温脆化温度を T_{A-1} （℃）、アクリル系ブロック共重合体（E-2）の低温脆化温度を T_{A-2} （℃）とした時に、好ましくは $T_{A-1} - T_{A-2} \geq 5$ （℃）の関係である。アクリル系ブロック共重合体（E-1）とアクリル系ブロック共重合体（E-2）の組成比は、低温脆化温度などの要求物性、組成物の加工時に要求される成形性、およびアクリル系ブロック共重合体（E-1）とアクリル系ブロック共重合体（E-2）に必要とされる分子量などから決めればよい。

アクリル系ブロック共重合体の低温脆化温度は、アクリル系ブロック共重合体を構成するアクリル系重合体ブロック（a）とメタアクリル系重合体ブロック（b）の前記したガラス転移温度（ T_g ）に依存する傾向があり、特にアクリル系重合体ブロック（a）の T_g に大きく依存する傾向がある。低温脆化温度が異なるアクリル系ブロック共重合体（E-1）とアクリル系ブロック共重合体（E-2）を構成するには、各々のアクリル系重合体ブロック（a）の T_g が異なるアクリル系重合体ブロック（a1）、アクリル系重合体ブロック（a2）を利用することができる。

（アクリル系重合体ブロック（a））

アクリル系重合体ブロック（a）は、アクリル系ブロック共重合体中のアクリル系重合体ブロック（a）のことであり、メタアクリル系重合体ブロック（b）とのガラス転移温度の関係、 $T_{g_a} < T_{g_b}$ を満たすものである。アクリル系重合体ブロック（a）全体中、アクリル酸エステルを含有する単位を50～100重量%、好ましくは60～100重量%含有し、単位（c）の前駆体となる官能基を有する単量体を0～50重量%、好ましくは0～40重量%含有し、且つこれ

らと共重合可能な他のビニル系単量体 0 ~ 50 重量%、好ましくは 0 ~ 25 重量%を含有するのが好ましい。前記アクリル酸エステルの割合を含有する単位が 50 重量%未満であると、アクリル酸エステルを用いる場合の特徴である物性、特に引張り特性の伸びが小さくなる場合がある。

- 5 アクリル系重合体ブロック (a) に必要とされる分子量は、アクリル系重合体ブロック (a) に必要とされる弾性率とゴム弾性、その重合に必要な時間などから決めればよい。

10 アクリル系重合体ブロック (a) に必要とされる数平均分子量を M_A としてその範囲を例示すると、好ましくは $M_A > 3,000$ 、より好ましくは $M_A > 5,000$ 、さらに好ましくは $M_A > 10,000$ 、とくに好ましくは $M_A > 20,000$ 、最も好ましくは $M_A > 40,000$ である。ただし、数平均分子量が大きいと重合時間が長くなる傾向があるため、必要とする生産性に応じて設定すればよいが、好ましくは 500,000 以下であり、さらに好ましくは 300,000 以下である。

- 15 アクリル系重合体ブロック (a) を構成するアクリル酸エステルとしては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-プロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n-ペンチル、アクリル酸 n-ヘキシル、アクリル酸 n-ヘプチル、アクリル酸 n-オクチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリルなどのアクリル酸脂肪族炭化水素 (たとえば炭素数 1 ~ 18 のアルキル) エステル；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸脂環式炭化水素エステル；アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイルなどのアクリル酸芳香族炭化水素エステル；アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸アラルキルエステル、アクリル酸 2-メトキシエチル、アクリル酸 25 3-メトキシブチルなどのアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル；アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、アクリル酸 2-パ

フルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、アクリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのアクリル酸フッ化アルキルエステルなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

アクリル系重合体ブロック (a) が、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 2-メトキシエチルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体を含有する単位 50~100 重量%、及びこれらと共重合可能な他のアクリル酸エステルおよび/又は他のビニル系単量体を含有する単位 0~50 重量%からなるものが好ましい。

これらのアクリル酸エステルの中でも、低温特性、圧縮永久歪、コストおよび入手しやすさの点から、アクリル酸 n-ブチルが好ましい。耐油性と機械特性が必要な場合には、アクリル酸エチルが好ましい。低温特性と機械特性と圧縮永久歪が必要な場合には、アクリル酸 2-エチルヘキシルが好ましい。機械特性と耐油性および低温特性の点から、アクリル系重合体ブロック (a) 全体中、アクリル酸 2-メトキシエチル 5~90 重量%、アクリル酸 n-ブチル 5~90 重量%、アクリル酸エチル 5~90 重量%の混合物が好ましく、更にはアクリル酸 2-メトキシエチル 15~85 重量%、アクリル酸 n-ブチル 15~85 重量%、アクリル酸エチル 5~70 重量%の混合物が好ましい。

アクリル系重合体ブロック (a) を構成する前記アクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体としては、たとえばメタアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロンゲン含有不飽和化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物などがあげられる。

前記メタアクリル酸エステルとしては、たとえばメタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸 n-プロピル、メタアクリル酸 n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸 n-ペンチル、メタアクリル酸 n-

ヘキシル、メタアクリル酸 n -ヘプチル、メタアクリル酸 n -オクチル、メタアクリル酸 2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ステアシルなどのメタアクリル酸脂肪族炭化水素（たとえば炭素数 1～18 のアルキル）エステル；メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニルなどのメタアクリル酸脂環式炭化水素エステル；メタアクリル酸ベンジルなどのメタアクリル酸アラルキルエステル；メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トルイルなどのメタアクリル酸芳香族炭化水素エステル；メタアクリル酸 2-メトキシエチル、メタアクリル酸 3-メトキシブチルなどのメタアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル；メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチル、メタアクリル酸パーフルオロメチル、メタアクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸フッ化アルキルエステルなどがあげられる。

前記芳香族アルケニル化合物としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -メトキシスチレンなどがあげられる。

前記シアン化ビニル化合物としては、たとえばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどがあげられる。

前記共役ジエン系化合物としては、たとえばブタジエン、イソプレンなどがあげられる。

前記ハロゲン含有不飽和化合物としては、たとえば塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどがあげられる。

前記不飽和ジカルボン酸化合物としては、たとえば無水マレイン酸、マレイン

酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステルなどがあげられる。

前記ビニルエステル化合物としては、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどがあげられる。

- 5 前記マレイミド系化合物としては、たとえばマレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどがあげられる。

- 10 前記共重合可能な単量体は、単独で使用してもよく2種以上を組み合わせ使用してもよい。前記ビニル系単量体は、アクリル系重合体ブロック(a)に要求されるガラス転移温度、弾性率、極性、また、アクリル系ブロック共重合体が組成物として使用される場合に要求される物性、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体との相溶性などによって好ましいものを選択することができる。たとえば、耐油性の向上を目的としてアクリロニトリルを共重合させることができる。

- 15 アクリル系重合体ブロック(a)のガラス転移温度は、好ましくは50℃以下、より好ましくは0℃以下である。ガラス転移温度が50℃より高いと、アクリル系ブロック共重合体のゴム弾性が低下する場合がある。

- 20 アクリル系重合体ブロック(a)のガラス転移温度(T_g)は、前記Foxの式にしたがい、重合体ブロックを構成する単量体の重量割合を調節することにより行なうことができる。

ここで、ガラス転移温度とは、重合体ブロックを構成する各単量体のホモポリマーのガラス転移温度として前述のポリマーハンドブック3版に記載の値を用い、各単量体の重合比率を用いて、Foxの式にしたがって求めたものである。

- 25 (メタアクリル系重合体ブロック(b))

メタアクリル系重合体ブロック(b)は、アクリル系ブロック共重合体中のメタアクリル系重合体ブロック(b)のことであり、アクリル系重合体ブロック(a)とのガラス転移温度の関係、 $T_{g_a} < T_{g_b}$ を満たすものである。所望する物性の

アクリル系ブロック共重合体を得やすい点、コストおよび入手のしやすさの点から、メタアクリル系重合体ブロック (b) 全体中、メタアクリル酸エステルを含有する単位を 0 ~ 100 重量%、好ましくは 0 ~ 85 重量%を含有し、単位 (c) の前駆体となる官能基を有する単量体を 0 ~ 100 重量%、好ましくは 15 ~ 100 重量%含有し、且つこれらと共重合可能な他のビニル系単量体を 0 ~ 50 重量%、好ましくは 0 ~ 25 重量%含有することが好ましい。

メタアクリル系重合体ブロック (b) に必要とされる分子量は、メタアクリル系重合体ブロック (b) に必要とされる凝集力と、その重合に必要な時間などから決めればよい。

- 10 前記凝集力は、分子間の相互作用 (いい換えれば極性) と絡み合いの度合いに依存するとされており、数平均分子量を増やすほど絡み合い点が増加して凝集力が増加する。すなわち、メタアクリル系重合体ブロック (b) に必要とされる数平均分子量を M_B とし、メタアクリル系重合体ブロック (b) を構成する重合体の絡み合い点間分子量を M_{c_B} として M_B の範囲を例示すると、凝集力が必要な場合は、好ましくは $M_B > M_{c_B}$ である。さらに例をあげると、さらなる凝集力が必要とされる場合には、好ましくは $M_B > 2 \times M_{c_B}$ であり、逆に、ある程度の凝集力とクリープ性を両立させたいときには、 $M_{c_B} < M_B < 2 \times M_{c_B}$ であるのが好ましい。絡み合い点間分子量は、Wuらの文献 (ポリマー エンジニアリング アンド サイエンス (Polym. Eng. and Sci.)、1990年、30
- 15 巻、753頁)などを参照すればよい。たとえば、メタアクリル系重合体ブロック (b) がすべてメタアクリル酸メチルから構成されているとして、凝集力が必要とされる場合のメタアクリル系重合体ブロック (b) の数平均分子量の範囲を例示すると、9200以上であることが好ましい。ただし、単位 (c) がメタアクリル系重合体ブロック (b) に含有される場合には、単位 (c) による凝集力
- 20 が付与されるので、数平均分子量はこれより低く設定することができる。数平均分子量が大きくなると、重合時間が長くなる傾向にあるため、必要とする生産性に応じて設定すればよいが、好ましくは200, 000以下、さらに好ましくは100, 000以下である。

メタアクリル系重合体ブロック（b）を構成するメタアクリル酸エステルとしては、たとえばメタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸n-プロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸n-ペンチル、メタアクリル酸n-ヘキシル、メタアクリル酸n-ヘプチル、メタアクリル酸n-オクチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ステアリルなどのメタアクリル酸脂肪族炭化水素（たとえば炭素数1～18のアルキル）エステル；メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニルなどのメタアクリル酸脂環式炭化水素エステル；メタアクリル酸ペンジルなどのメタアクリル酸アラルキルエステル；メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トルイルなどのメタアクリル酸芳香族炭化水素エステル；メタアクリル酸2-メトキシエチル、メタアクリル酸3-メトキシブチルなどのメタアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル；メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチル、メタアクリル酸パーフルオロメチル、メタアクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、メタアクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸フッ化アルキルエステルなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中でも、熱可塑性樹脂と組み合わせる場合の相溶性、コストおよび入手しやすさの点から、メタアクリル酸メチルが好ましい。

メタアクリル系重合体ブロック（b）を構成するメタアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体としては、たとえばアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化

合物などがあげられる。

前記アクリル酸エステルとしては、前記アクリル系重合体ブロック（a）の説明で例示した構成単量体と同様の単量体が挙げられる。

5 前記芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物としては前記アクリル系重合体ブロック（a）の説明で例示した構成単量体と同様の単量体が挙げられる。

10 上記の共重合可能なビニル系単量体は上記構成単量体を少なくとも1種使用される。上記のビニル系単量体は、アクリル系ブロック共重合体を、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体（B）と組み合わせる場合の相溶性の点から好ましいものを選択することができる。また、メタアクリル酸メチルの重合体は熱分解によりほぼ定量的に解重合するが、それを抑えるために、アクリル酸エステル、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-メトキシエチルもしくはそれらの混合物またはスチレンなどを共重合させることができる。さらに、耐油性の向上を目的として、アクリロニトリルを共重合することができる。

メタアクリル系重合体ブロック（b）のガラス転移温度は、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上である。ガラス転移温度が100℃未満の場合、高温でのゴム弾性が所望の値より低下する場合がある。

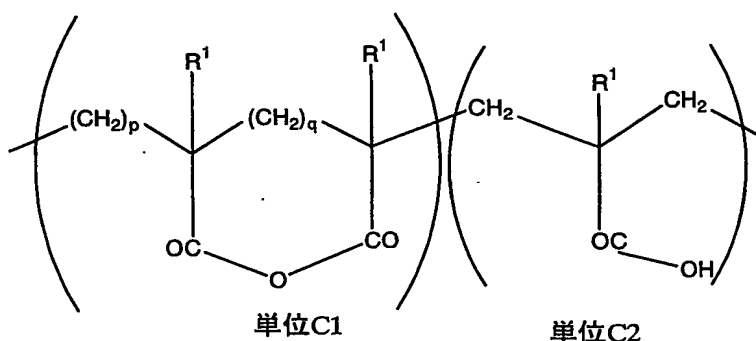
20 メタアクリル系重合体ブロック（b）のガラス転移温度（T_g）の設定は、前記Foxの式にしたがい、重合体ブロックを構成する単量体の割合を変えることにより調節することができる。ここで、ガラス転移温度とは、重合体ブロックを構成する各単量体のホモポリマーのガラス転移温度として前述のポリマーハンドブック3版に記載の値を用い、各単量体の重合比率を用いて、Foxの式に従って求めたものである。

（単位（c））

単位（c）は、アミノ基、水酸基、エポキシ基などを有する化合物との反応性

を有することから、重合体を変性する場合の反応点、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体、熱可塑性樹脂および又は熱可塑性エラストマーとブレンドする場合の相溶性改良部位、ソフトセグメントにさらなるゴム弾性を付与する際の架橋点、などとして用いることができる特徴を有する。また、単位(c)はガラス転移温度(T_g)が高いことから、ハードセグメントに導入した場合には、ブロック共重合体(A)の耐熱性を向上させることができる。単位(c)を含有する重合体のガラス転移温度は、たとえばポリメタアクリル酸無水物の場合で159℃と高く、単位(c)を導入することで、ブロック共重合体(A)の耐熱性を向上させることができ、好ましい。

10 単位(c)は、一般式(1)：



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい、 p は0または1の整数、 q は0～3の整数)で表わされる酸無水物基を含有する単位(c1)とカルボキシル基を含有する単位(c2)からなる。

15 一般式(1)中の q は0～3の整数、好ましくは0または1であり、より好ましくは1である。 q が3をこえる場合には、重合が煩雑になったり、酸無水物基への環化が困難になる場合がある。

一般式(1)中の p は0または1の整数であって、 q が0の場合には p も0であり、 q が1～3の場合には、 p は1であることが好ましい。単位(c)はアクリル系重合体ブロック(a)および/又はメタアクリル系重合体ブロック(b)に含有される。単位(c)の導入部位は、アクリル系ブロック共重合体の反応点や、アクリル系ブロック共重合体を構成するブロックの凝集力やガラス転移温度、

20

さらには必要とされるアクリル系ブロック共重合体の物性などに応じて使いわけることができる。また、アクリル系ブロック共重合体の耐熱性や耐熱分解性の向上の点からは、単位(c)をメタアクリル系重合体ブロック(b)に導入すればよく、アクリル系ブロック共重合体にゴム弾性を付与する観点からは、単位(c)をアクリル系重合体ブロック(a)に架橋性の反応部位(架橋点)として導入すればよい。反応点の制御や、耐熱性、ゴム弾性などの点からは、単位(c)をアクリル系重合体ブロック(a)またはメタアクリル系重合体ブロック(b)のどちらか一方に有することが好ましい。また、単位(c)をメタアクリル系重合体ブロック(b)に含む場合には、一般式(1)の R^1 は共にメチル基であることが好ましく、アクリル系重合体ブロック(a)に含む場合には、一般式(1)の R^1 が水素原子であることが好ましい。単位(c)をメタアクリル系重合体ブロック(b)に含む場合に R^1 が水素原子である場合や、アクリル系重合体ブロック(a)に含む場合に R^1 がメチル基である場合には、アクリル系ブロック共重合体の重合操作が煩雑になったり、アクリル系重合体ブロック(a)とメタアクリル系重合体ブロック(b)とのガラス転移温度の差が小さくなり、アクリル系ブロック共重合体のゴム弾性が低下する傾向にある。

単位(c)の含有量の好ましい範囲は、単位(c)の凝集力、反応性、アクリル系ブロック共重合体の構造および組成、アクリル系ブロック共重合体を構成するブロックの数、ガラス転移温度ならびに酸無水物基含有単位(c1)やカルボキシル基含有単位(c2)の含有される部位および様式によって変化する。また、上記含有量の好ましい範囲は、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体(B)との反応性、反応点によっても変化する。アクリル系ブロック共重合体全体中、0.1~99.9重量%が好ましく、0.5~80重量%がより好ましく、0.5~60重量%が更に好ましい。単位(c)の含有量が0.1重量%より少ないと、アクリル系ブロック共重合体の反応性が不十分になる場合がある。また、メタアクリル系重合体ブロック(b)の耐熱性向上を目的に、 T_g の高い単位(c)をハードセグメントであるメタアクリル系重合体ブロック(b)に導入する場合、0.1重量%より少ないと、耐熱性の向上が不十分であり、高温におけるゴム弾

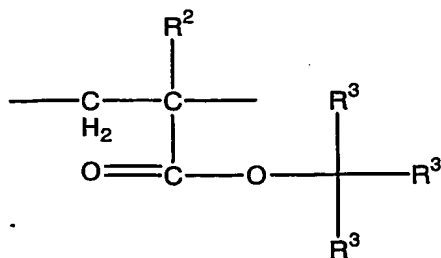
性の発現が低下する場合がある。一方、99.9重量%を越えると、凝集力が強くなりすぎるため加工性が低下する場合がある。

アクリル系ブロック共重合体は、耐熱性や凝集力のさらなる向上の観点から、カルボキシル基を含有する単位(c2)を含んでいてもよい。カルボキシル基を含有する単位(c2)は強い凝集力をもち、カルボキシル基を含有する単量体の重合体はガラス転移温度(Tg)が高く、たとえばポリメタアクリル酸のガラス転移温度(Tg)は228℃と高く、アクリル系ブロック共重合体の耐熱性を向上させる。ヒドロキシル基などの官能基も水素結合能を有すが、前記の官能基を有する単量体と比較すると、Tgが低く、耐熱性を向上させる効果は小さい。従って、カルボキシル基を含有する単位(c2)を含有していれば、アクリル系ブロック共重合体の耐熱性や凝集力を更に向上させることができ、好ましい。アクリル系ブロック共重合体全体中、カルボキシル基を含有する単位(c2)を0.1~50重量%含有することが、耐熱性が高くなるため好ましい。

アクリル系ブロック共重合体に、酸無水物基を含有する単位(c1)および／又はカルボキシル基を含有する単位(c2)からなる単位(c)を導入する方法を以下に示す。

酸無水物基を含有する単位(c1)の導入方法としては、特に限定はしないが、酸無水物基の前駆体となる基を含有する単位をアクリル系ブロック共重合体に導入し、そののち、環化させることが好ましい。以下に、その方法の詳細を説明する。

一般式(2)：



(式中、 R^2 は水素原子またはメチル基、 R^3 は水素原子、メチル基またはフェニル基を表わし、少なくとも1個のメチル基を含むこと以外は互いに同一でも異なっているとしてもよい) で表わされる単位を少なくとも1個有するブロック共重合体、即ちアクリル系重合体ブロック (a) を構成するアクリル酸エステルとして下記

5 に例示した単量体を用いたアクリル系ブロック共重合体組成物を、好ましくは180～300℃の温度で、熔融混練して環化させることにより導入することができる。180℃より低いと、酸無水物基の生成が不十分となる場合があり、300℃より高くなると、アクリル系重合体ブロック (a) を構成するアクリル酸エステルとして下記に例示した単量体を用いたアクリル系ブロック共重合体組成物

10 自体が分解する場合がある。

一般式(2)で表わされる単位は、高温下で隣接するエステルユニットと脱離、環化し、たとえば6員環酸無水物基を生成する(たとえば、畑田(Hatada)ら、ジェイ エム エス ピュア アプライド ケミストリィ(J. M. S. PURE APPL. CHEM.), A30(9&10), PP. 645-667

15 (1993) 参照)。これらによると、一般的に、エステルユニットが嵩高く、 β -水素を有する重合体は、高温下でエステルユニットが分解してカルボキシ基を生成し、引き続き環化が起こり、たとえば6員環などの酸無水物基が生成する。これらの方法を利用することにより、アクリル系ブロック共重合体中に、容易に酸無水物基を導入することができる。一般式(2)で表わされる単位を構成

20 する単量体の具体的な例としては、アクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 α , α -ジメチルベンジル、アクリル酸 α -メチルベンジル、メタアクリル酸 *t*-ブチル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸 α , α -ジメチルベンジル、メタアクリル酸 α -メチルベンジルなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのなかでも、入手のしやすさや重合容

25 易性、酸無水物基の生成容易性などの点から、アクリル酸 *t*-ブチル、メタアクリル酸 *t*-ブチルが好ましい。

カルボキシ基を含有する単位(c2)の導入には、いろいろな方法が適用でき特に限定しないが、上記アクリル系ブロック共重合体への酸無水物基を含有す

る単位（c 1）の導入の過程で一般式（2）で表わされる単位の種類や含有量に応じて、加熱温度や時間を適宜調整することにより、カルボキシル基を含有する単位（c 2）生成させることが好ましい。アクリル系ブロック共重合体の反応点の制御や、アクリル系ブロック共重合体へのカルボキシル基を含有する単位（c 2）の導入が容易だからである。

<アクリル系ブロック共重合体の製造>

製造方法としては、特に限定されないが、制御重合を用いることが好ましい。制御重合としては、リビングアニオン重合、連鎖移動剤を用いるラジカル重合および近年開発されたリビングラジカル重合をあげることができる。リビングラジカル重合がブロック共重合体の分子量および構造制御の点ならびに架橋性官能基を有する単量体を共重合できる点から好ましい。

リビング重合とは、狭義においては、末端が常に活性を持ち続ける重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれ、本発明におけるリビングラジカル重合は、重合末端が活性化されたものと不活性化されたものが平衡状態で維持されるラジカル重合であり、近年様々なグループで積極的に研究がなされている。

その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポリフィリン錯体（Journal of American Chemical Society, 1994, 116, 7943）やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの（Macromolecules, 1994, 27, 7228）、有機ハロゲン化物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合（Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP）などをあげることができる。本発明において、これらのうちどの方法を使用するかはとくに制約はないが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合が好ましい。

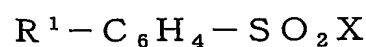
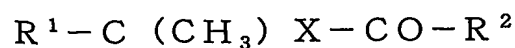
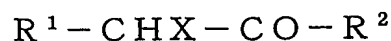
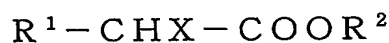
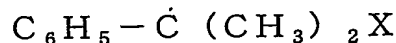
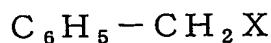
原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属と

する金属錯体を触媒として重合される（例えば、Matyjaszewskiら
 , Journal of American Chemical Society, 1995, 117, 5614、Macromolecules, 1995
 , 28, 7901、Science, 1996, 272, 866、またはSaw
 5 amotoら, Macromolecules, 1995, 28, 1721）

これらの方法によると一般的に非常に重合速度が高く、ラジカル同士のカップ
 リングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビン
 グ的に進行し、分子量分布の狭い $M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$ 程度の重合体を得
 10 られ、分子量はモノマーと開始剤の仕込み時の比率によって自由にコントロール
 することができる。

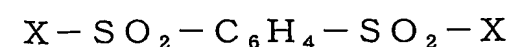
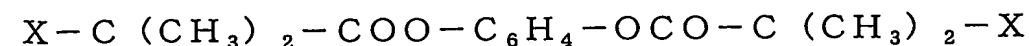
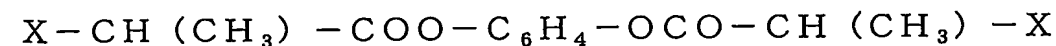
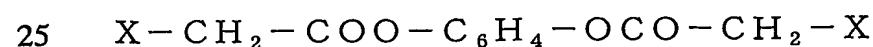
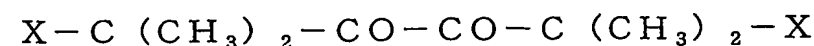
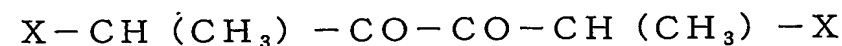
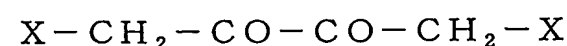
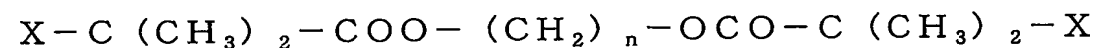
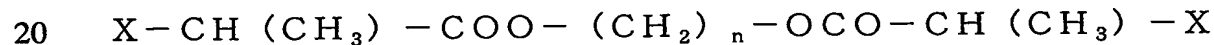
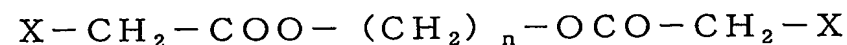
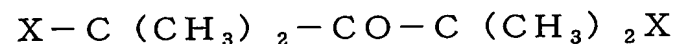
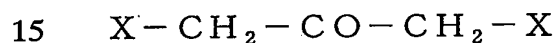
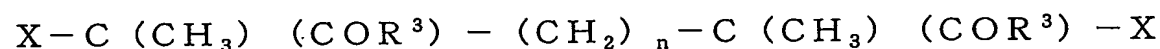
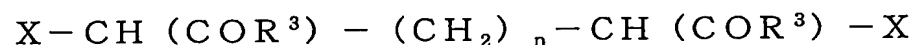
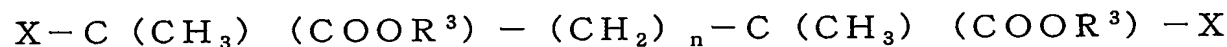
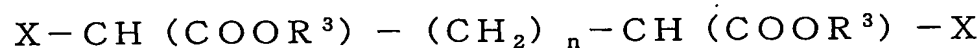
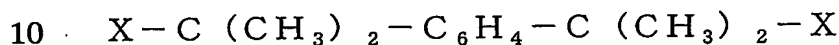
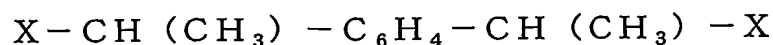
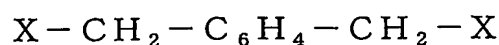
原子移動ラジカル重合法において、開始剤として用いられる有機ハロゲン化物
 またはハロゲン化スルホニル化合物としては、一官能性、二官能性、または、多
 官能性の化合物を使用できる。これらは目的に応じて使い分けることができる。
 15 ジブロック共重合体を製造する場合は、一官能性化合物が好ましい。 $x-y-x$
 型のトリブロック共重合体、 $y-x-y$ 型のトリブロック共重合体を製造する場
 合は二官能性化合物を使用することが好ましい。分岐状ブロック共重合体を製造
 する場合は多官能性化合物を使用することが好ましい。

一官能性化合物としては、たとえば、以下の化学式で示される化合物などをあ
 20 げることができる。



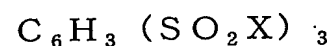
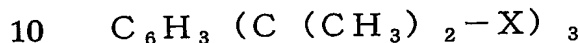
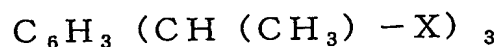
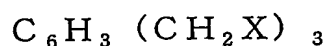
式中、 C_6H_4 はフェニレン基を表わす。フェニレン基は、オルト置換、メタ置換およびパラ置換のいずれでもよい。 R^1 は水素原子または炭素数1～20のアシル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基を表わす。 X は塩素、臭素またはヨウ素を表わす。 R^2 は炭素数1～20の一価の有機基を表わす。

二官能性化合物としては、たとえば、以下の化学式で示される化合物などをあげることができる。



式中、 R^3 は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20アリール基または炭素数7～20アラルキル基を表わす。 C_6H_4 はフェニレン基を表わす。フェニレン基は、オルト置換、メタ置換およびパラ置換のいずれでもよい。 C_6H_5 はフェニル基を表わす。 n は0～20の整数を表わす。 X は塩素、臭素またはヨウ素を表わす。

多官能性化合物としては、たとえば、以下の化学式で示される化合物などをあげることができる。



15 式中、 C_6H_3 は三置換フェニル基を表わす。三置換フェニル基は、置換基の位置は1位～6位のいずれでもよい。 X は塩素、臭素またはヨウ素を表わす。

これらの開始剤として用いられうる有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホン化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基、フェニル基などと結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。使用する開始剤の量は、必要とするブロック共重合体の分子量に合わせて、単量体との比から決定すればよい。すなわち、開始剤1分子あたり、何分子の単量体を使用するかによって、ブロック共重合体の分子量を制御することができる。

前記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としてはとくに限定はないが、好ましいものとして、1価および0価の銅、2価のルテニウム、25 2価の鉄または2価のニッケルの錯体をあげることができる。これらの中でも、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。

1価の銅化合物としては、たとえば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などをあげることができる。銅

化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジルおよびその誘導体、1, 10-フェナントロリンおよびその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミンなどのポリアミンなどを配位子として添加すること
5 もできる。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) も触媒として使用する事ができる。

ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類を添加することもできる。さらに、2価の鉄のピストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのピストリフェニル
10 ホスフィン錯体 ($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、および、2価のニッケルのピストリブチルホスフィン錯体 ($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$) も触媒として使用できる。
使用する触媒、配位子および活性化剤の量は、特に限定されないが、使用する開始剤、単量体および溶媒の量と必要とする反応速度の関係から適宜決定することができる。

15 前記原子移動ラジカル重合は、無溶媒(塊状重合)または各種溶媒中で行なうことができる。前記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブ
20 タノールなどのアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶媒などをあげることができ、これらは少なくとも1種を混合して用いることができる。
また、溶媒を使用する場合、その使用量は、系全体の粘度と必要とする反応速
25 度(即ち、攪拌効率)の関係から適宜決定することができる。

また、前記原子移動ラジカル重合は、好ましくは室温~200℃、より好ましくは50~150℃の範囲で行なわせることができる。前記原子移動ラジカル重合温度が室温より低いと粘度が高くなり過ぎて反応速度が遅くなる場合があるし

、200℃を超えると安価な重合溶媒を使用できない場合がある。

前記原子移動ラジカル重合により、ブロック共重合体を製造する方法としては、単量体を逐次添加する方法、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤としてつぎのブロックを重合する方法、別々に重合した重合体を反応により結合する方法などをあげることができる。これらの方法は、目的に応じて使い分けることができる。製造工程の簡便性の点から、単量体の逐次添加による方法が好ましい。

< (B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 >

本発明におけるポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 (B) について説明する。ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体は、本組成物のマトリクス樹脂であるアクリル系エラストマーに配合し分散される。マトリクス樹脂であるアクリル系エラストマー単独の脆化温度以下であっても、脆化による破壊は起こらず、良好な低温特性を発現させることを可能とする。また、低温での弾性回復特性 (TR特性) や低温ねじり特性 (ゲーマンねじり特性) といった低温特性についても、その改善効果を発現させることができ、低温弾性回復温度や低温での引張り永久歪み特性を改善することが可能である。更には、本来、ポリオルガノシロキサンが発現し得る種々の特性 (金型離型性などの成形加工性、摺動性、難燃性など) を付与し得るものである。

ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 (B) は、組成等に特に限定はないが、ポリオルガノシロキサン (d1) 40～95重量%の存在下に、単量体 (d2) 0～10重量%を重合し、さらにビニル系単量体 (d3) 5～60重量% ((d1)、(d2) および (d3) 合わせて100重量%) を重合してなる共重合体であることが好ましい。単量体 (d2) は、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (x) 50～100重量%、および、その他の共重合可能なビニル系単量体 (y) 0～50重量%からなる単量体のことをいう。

さらには、単量体 (d2) とビニル系単量体 (d3) をあわせたグラフト成分の含有量5～40重量%と、ポリオルガノシロキサン含有量95～60重量%であることが好ましい。

本発明に用いるポリオルガノシロキサン (d 1) は、特にその製造方法に限定は無く、通常の乳化重合でも得られるが、ラテックス状態での粒子径分布が狭くできる利点などからもシード重合を利用することができる。シード重合に用いるシードポリマーはアクリル酸ブチルゴム、ブタジエンゴム、ブタジエンスチレン
5 ンやブタジエン-アクリロニトリルゴム等のゴム成分に限定されるものではなく、アクリル酸ブチルスチレン共重合体やスチレン-アクリロニトリル共重合体等の重合体でも問題ない。また、シードポリマーの重合には連鎖移動剤を用いてもよい。またポリオルガノシロキサン (d 1) の重合には、グラフト交叉剤、必要によっては架橋剤を使用することが出来る。

10 具体的に使用されるオルガノシロキサンは、一般式 $R_m Si O_{(4-m)/2}$ (式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基であり、mは0~3の整数を示す) で表される構造単位を有するものであり、直鎖状、分岐状または環状構造を有するが、入手のし易さやコストの観点から環状構造を有するオルガノシロキサンが好ましい。このオルガノシロキサンの有する置換または非置換の1価の炭化水素基
15 としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、およびそれらをシアノ基などで置換した置換炭化水素基などをあげることができる。オルガノシロキサンの具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン (D 3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (D 4)、デカメチルシクロペンタシロキサン (D 5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D 6)、トリメチルトリフ
20 ェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほかに、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げることができる。これらオルガノシロキサンは、少なくとも1種使用することができる。

本発明に用いることが出来るグラフト交叉剤は、例えば、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルエチルジメトキシシラン、2-(p-
25 ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン、メルカプトプロピルメチルジメトキ

シシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシシラン等があげられる。このグラフト交差剤の使用割合は、オルガノシロキサンに対して0.1～10重量%が好ましい。グラフト交差剤の使用量が10重量%より多いと最終成形体の耐衝撃性が低下する場合があります、グラフト交差剤の使用量が0.1重量%より少ないと凝固・熱処理時に大きな塊が出来てまともな樹脂粉末が得られなかったり、最終成形体の成形性が低下する場合がある。

本発明に用いるポリオルガノシロキサン(d1)の合成の際に、必要なら架橋剤を添加することもできる。この架橋剤としては、例えば、メチルトリメトキシシシラン、フェニルトリメトキシシシラン、エチルトリエトキシシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシシラン、1,3ビス〔2-(ジメトキシメチルシリル)エチル〕ベンゼン、1,4-ビス〔2-(ジメトキシメチルシリル)エチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔1-(ジメトキシメチルシリル)エチル〕ベンゼン、1,4-ビス〔1-(ジメトキシメチルシリル)エチル〕ベンゼン、1-〔1-(ジメトキシメチルシリル)エチル〕-3-〔2-(ジメトキシメチルシリル)エチル〕ベンゼン、1-〔1-(ジメトキシメチルシリル)エチル〕-4-〔2-(ジメトキシメチルシリル)エチル〕ベンゼンなどの4官能性架橋剤を挙げることができる。これら架橋剤は、少なくとも1種用いることができる。この架橋剤の添加量は、オルガノシロキサン100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましい。架橋剤の添加量が10重量部より多いと、ポリオルガノシロキサン(d1)の柔軟性が損なわれるため、アクリル系エラストマー組成物から得られるゴム材料の低温での耐衝撃性が低下する場合がある。

ラテックス状態のポリオルガノシロキサン(d1)の平均粒子径は0.008～0.6 μ mが好ましいが、0.08～0.4 μ mにするとさらに好ましい。平均粒子径が0.008 μ m未満のものを安定的に得ることは難しく、0.6 μ mを越えると最終成形体の耐衝撃性が悪くなる場合がある。

多官能性単量体(x)の具体例としては、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは少なくとも1種用いることができる。

共重合可能な単量体 (y) の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、
5 メタクリル酸グリシジルなどの分子中にエポキシ基を含むビニル単量体などがあげられる。これらは少なくとも1種用いることができる。

多官能性単量体 (x) と共重合可能な単量体 (y) からなる単量体 (d 2) は、特に、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 (B) におけるポリシロキサン (d 1) の含有量が80重量%以上となるような高い場合において、グラフト重合体樹脂の粉体化を可能にする働きをしている。単量体 (d 2) は、多官能性単量体 (x) が好ましくは50~100重量%、更には90~100重量%、共重合可能な単量体 (y) が、好ましくは0~50重量%、更には0~10重量%からなることが好ましい。

単量体 (d 2) の使用量はポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 (B) 中、
15 0~10重量%、更には0.5~10重量%が好ましい。使用量が多いほど粉体の状態はよくなるが、10重量%を越えると最終成形体の耐衝撃性が低下する場合がある。

本発明に用いるビニル系単量体 (d 3) はポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 (B) とアクリル系エラストマー (A) との相溶性を確保して、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 (B) を均一に分散させるために使用される成分である。具体的な単量体としては、前記その他の共重合可能な単量体 (y) と同じものが挙げられる。具体的には、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、メタクリル酸グリシジルなどの分子中にエポキシ基を含むビニル単量体、メタクリル酸、アクリル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸などがあげられ、これらを少なくとも1種用いることができる。ここで、ビニル

系単量体（d 3）は、ビニル系単量体（d 3）を重合して得られる重合体の溶解度パラメータ値を、マトリクス樹脂であるアクリル系エラストマーの溶解度パラメータ値と近くなるよう選択することが好ましい。アクリル系エラストマーの溶解度パラメーターに対して、ビニル系単量体（d 3）を重合して得られる重合体の溶解度パラメータの値が近くなるように選択することで、アクリル系エラストマー中でのポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の分散状態が優れ、成形体の低温特性を大きく向上させることが可能となる。一方、溶解度パラメータの値が大きく異なりすぎると、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の分散状態が優れず、また、一度分散させたポリオルガノシロキサン系グラフト重合体が再凝集する恐れもあり、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体による優れた低温特性を付与することが困難になる。

また、（B）ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体全体としては、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体のグラフト成分全体中のメタアクリル酸アルキル含量が5～99.5重量%、アクリル酸アルキル含量が95～0.5重量%であることが好ましい。メタアクリル酸アルキル含量が99.5重量%より多い場合、耐熱性が熱分解性により低下する場合がある。アクリル系エラストマーがアクリル系ブロック共重合体の場合、アクリル系ブロック共重合体との溶解度パラメーターを近づけることなどの理由からポリオルガノシロキサン系グラフト重合体のグラフト成分全体中のメタアクリル酸アルキル成分がメタアクリル酸n-ブチル0.5～50重量%を必須成分とすることが好ましい。また耐熱性を要求される場合には、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体のグラフト成分全体中メタアクリル酸またはアクリル酸0.5～10重量%を含有することが好ましい。

本発明のポリオルガノシロキサン（d 1）の製造に用いるラジカル開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-

ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などが挙げられる。この重合を硫酸第一鉄－ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダーエチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩、硫酸第一鉄－グルコース－ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄－ピロリン酸ナトリウム－リン酸ナトリウムなどのレドックス系で行うと低い重合温度でも重合が完了する。

乳化重合によって得られたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（B）ラテックスからポリマーを分離する方法としては、特に限定は無いが、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法などがあげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

アクリル系エラストマー（A）、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体（B）の含有量については、アクリル系エラストマー組成物全体中、アクリル系エラストマー（A）が50～98重量%、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体（B）が50～2重量%である。ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体（B）の含有量が50重量%より大きいと、耐油性が低下する場合があります、2重量%より小さいと、低温特性改善が不十分になる場合がある。

<架橋剤>

本発明における架橋剤は、アクリル系エラストマー（A）がアクリルゴムの場合に架橋性単量体単位を基点に架橋させ、より良好なゴム弾性を発現するために使用される成分である。

架橋剤は、アクリルゴムの架橋単位の種類によって使い分けることで効率的な架橋が可能となり、圧縮永久歪みに優れる架橋ゴムを得ることが可能となる。本発明においては、広く公知の架橋剤を使用することができるが、例えば、アクリルゴムの架橋単位が活性ハロゲンを含む場合、ポリアミンカーバメイト類、有機カルボン酸アンモニウム塩、有機カルボン酸アルカリ金属塩、硫黄化合物を、エポキシ基を含む場合は、ポリアミンカーバメイト類、有機カルボン酸アンモニウム塩、ジチオカルバミン酸塩類、有機カルボン酸アルカリ金属塩、硫黄化合物

物を、不飽和二重結合を有する単位の場合は、硫黄や有機過酸化物等を好適に使用することができるが、これらに限定されるわけではない。

本発明における架橋剤の添加量は、アクリルゴムとポリオルガノシロキサン系グラフト重合体（B）の合計 100 重量部に対して、0.005～10 重量部が好ましく、さらには、0.1～5 重量部であることが好ましい。添加量が 0.005 重量部より少ないと、架橋が十分に進行せず物性向上の効果が発現されない場合があり、10 重量部より多いと、残留する架橋剤成分の影響で物性低下を招く場合がある。

10 <組成物>

本発明のエラストマー組成物には、滑剤、無機充填剤、及び熱可塑性樹脂を配合することができる。配合量に関しては、（A）アクリル系エラストマー 100 重量部に対して、滑剤 0.1～10 重量部、無機充填剤 0.1～100 重量部、熱可塑性樹脂 0.1～100 重量部が好ましい範囲として例示できる。

15 滑剤としては、たとえばステアリン酸、パルミチン酸などの脂肪酸、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウムなどの脂肪酸金属塩、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、モンタン酸系ワックスなどのワックス類、低分子量ポリエチレンや低分子量ポリプロピレンなどの低分子量ポリオレフィン、ジメチル
20 ポリシロキサンなどのポリオルガノシロキサン、ククタデシルアミン、リン酸アルキル、脂肪酸エステル、エチレンビスステアロアミドなどのアミド系滑剤、4-フッ化エチレン樹脂などのフッ素樹脂粉末、二硫化モリブデン粉末、シリコーン樹脂粉末、シリコーンゴム粉末、シリカなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用
25 してもよい。なかでも樹脂表面の低摩擦性、加工性に優れた点から、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリンアミドが好ましい。

無機充填剤としては、たとえば、酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛、カーボン

ブラック、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カオリン、シリカ、雲母粉、アルミナ、ガラス繊維、金属繊維、チタン酸カリウンスカー、アスベスト、ウォラストナイト、マイカ、タルク、ガラスフレーク、ミルドファイバー、金属粉末などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。なかでも高弾性率の点からは、シリカ、また耐候性と顔料としても用いることができる点からではカーボンブラックや酸化チタンが好ましい。

熱可塑性樹脂としては、たとえばポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、環状オレフィン共重合樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアミドイミド樹脂およびイミド化ポリメチルメタクリレート樹脂などがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのうちでは、アクリル系ブロック共重合体と相溶性のよいものが好適に用いられ、酸無水物基と反応し得る官能基を有するものがより好適に用いられる。酸無水物基と反応し得る官能基としては、アミノ基、水酸基などが例示され、これらを有する熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂などがあげられる。これら以外の酸無水物基と反応する官能基を含有する熱可塑性樹脂も好適に使用することができる。

本発明の組成物には、さらに必要特性に応じて、安定剤（老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤など）、柔軟性付与剤、難燃剤、離型剤、帯電防止剤、抗菌抗カビ剤などを添加してもよい。これらの添加剤は、必要とされる物性や、加工性などに応じて、適宜適したものを選択して使用すればよい。

安定剤（老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤など）としては、つぎの化合物があげられるが、これらに限定されるものではない。

老化防止剤としては、フェニル α -ナフチルアミン（PAN）、オクチルデフ

エニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン (DPPD)、
N, N'-ジ-β-ナフチル-p-フェニレンジアミン (DNPD)、N-(1,
3-ジメチル-ブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェ
5 ニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン (IPPN)、N, N'-
ジアリル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン誘導体、ジアリル-p-フ
ェニレンジアミン混合物、アルキル化フェニレンジアミン、4, 4'-α, α-
ジメチルベンジルジフェニルアミン、p, p-トルエンスルフォニルアミノジフ
ェニルアミン、N-フェニル-N'-(3-メタクリロイロキシ-2-ヒドロプ
ロピル)-p-フェニレンジアミン、ジアリルフェニレンジアミン混合物、ジア
10 リル-p-フェニレンジアミン混合物、N-(1-メチルヘプチル)-N-フェ
ニル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン誘導体などのアミン系老化防
止剤、2-メルカプトベンゾイミダゾール (MBI) などのイミダゾール系老化
防止剤、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール系老
化防止剤、ニッケルジエチル-ジチオカーバメイトなどのリン酸塩系老化防止剤、
15 トリフェニルホスファイトなどの2次老化防止剤などがあげられる。

また、光安定剤や紫外線吸収剤としては、4-t-ブチルフェニルサリシレー
ト、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキ
シベンゾフェノン、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、
2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、2-ヒ
20 ドロキシ-5-クロルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフ
ェノン-2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、モノグリコールサリ
チレート、オキザリック酸アミド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベン
ゾフェノンなどがあげられる。これら安定剤は単独で使用してもよく、2種以上
を組み合わせ使用してもよい。

25 柔軟性付与剤としては、たとえば熱可塑性樹脂やゴムに通常配合される可塑剤、
軟化剤、オリゴマー、油分（動物油、植物油など）、石油留分（灯油、軽油、重
油、ナフサなど）などがあげられるが、アクリル系エラストマー (A) やポリオ
ルガノシロキサン系グラフト重合体 (B) との親和性に優れたものを用いるのが

好ましい。なかでも、低揮発性で加熱減量の少ない可塑剤であるアジピン酸誘導体、フタル酸誘導体、グルタル酸誘導体、トリメリト酸誘導体、ピロメリト酸誘導体、ポリエステル系可塑剤、グリセリン誘導体、エポキシ誘導体ポリエステル系重合型可塑剤、ポリエーテル系重合型可塑剤などが好適に使用される。

- 5 軟化剤としては、たとえばパラフィン系オイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイルなどの石油系プロセスオイルなどのプロセスオイルなどがあげられる。

- 可塑剤としては、たとえばフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジ-*n*-オクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシルなどのフタル酸誘導体；ジメチルイソフタレートのようなイソフタル酸誘導体；ジ-(2-エチルヘキシル)テトラヒドロフタル酸のようなテトラヒドロフタル酸誘導体；アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-*n*-ヘキシル、アジピン酸ジ-(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸イソノニル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジブチルジグリコールなどのアジピン酸誘導体；アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのアゼライン酸誘導体；セバシン酸ジブチルなどのセバシン酸誘導体；ドデカン二酸誘導体；マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのマレイン酸誘導体；フマル酸ジブチルなどのフマル酸誘導体；*p*-オキシ安息香酸2-エチルヘキシルなどの

10 *p*-オキシ安息香酸誘導体、トリメリト酸トリス-2-エチルヘキシルなどのトリメリト酸誘導体；ピロメリト酸誘導体；クエン酸アセチルトリブチルなどのクエン酸誘導体；イタコン酸誘導体；オレイン酸誘導体；リシノール酸誘導体；ステアリン酸誘導体；その他の脂肪酸誘導体；スルホン酸誘導体；リン酸誘導体；グルタル酸誘導体；アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸などの2塩基酸とグリコールおよび1価アルコールなどとのポリマーであるポリエステル系可塑剤、グルコール誘導体、グリセリン誘導体、塩素化パラフィンなどのパラフィン誘導体、エポキシ誘導体ポリエステル系重合型可塑剤、

15

20

25

ポリエーテル系重合型可塑剤、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート誘導体、N-ブチルベンゼンアミドなどのベンゼンスルホン酸誘導体などがあげられるが、これらに限定されるものではなく、ゴム用または熱可塑性樹脂用可塑剤として広く市販されているものなどの種々の可塑剤を用いることができる。

市販されている可塑剤としては、チオコールTP（モートン社製）、アデカサイザーO-130P、C-79、UL-100、P-200、RS-735（旭電化工業（株）製）、サンソサイザーN-400（新日本理化（株）製）、BM-4（大八化学工業（株）製）、EHPB（上野製薬（株）製）、UP-100（東亜合成化学（株）製）などがあげられる。

油分としては、たとえばひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、パインオイル、トール油、ゴマ油、ツバキ油などの植物油などがあげられる。

そのほかの柔軟性付与剤としては、ポリブテン系オイル、スピンドル油、マシン油、トリクレジルホスフェートなどがあげられる。

化剤としては、たとえばパラフィン系オイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイルなどの石油系プロセスオイルなどのプロセスオイルなどがあげられる。

難燃剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、デカプロモビフェニル、デカプロモビフェニルエーテル、三酸化アンチモンなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。これら難燃剤は単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

また、アクリル系エラストマー（A）と、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体（B）との相溶性を良好にするために、相溶化剤として種々のグラフトポリマーやブロックポリマーを添加してもよい。

前記相溶化剤としては、クレイトンシリーズ（シェルジャパン（株）製）、タフテックシリーズ（旭化成工業（株）製）、ダイナロン（日本合成ゴム（株）製）、エポフレンド（ダイセル化学工業（株）製）、セプトン（クラレ（株）製）、ノ

5 フアロイ（日本油脂（株）製）、レクスパール（日本ポリオレフィン（株）製）、
ポンドファースト（住友化学工業（株）製）、ボンダイン（住友化学工業（株）
製）、アドマー（三井化学（株）製）、ユーメックス（三洋化成工業（株）製）、
VMX（三菱化学（株）製）、モディーパー（日本油脂（株）製）、スタフィロ
イド（武田薬品工業（株）製）、レゼタ（東亜合成（株）製）などの市販品をあ
げることができる。これらは、アクリル系エラストマー（A）の物性を補うため
に用いるポリオルガノシロキサン系グラフト重合体（B）の組み合わせに応じて
適宜選択して使用することができる。

10 本発明におけるアクリル系エラストマー組成物は、架橋剤を含有する場合も、
含有しない場合も、特に限定は無いが、例えば、アクリル系エラストマーがアク
リルゴムであって、架橋剤を含有する場合は、各成分の所定量を一般のゴム混練
用に使用されるバンバリーミキサー、ニーダー、インターミキサー、二本ロール、
プラストミル等の混合機にて混練することにより容易に製造することが可能であ
る。

15 このようにして得られたエラストマー組成物は、例えば、射出成形や熱プレス
成形といった成形方法で、成形目的に応じた形状に成形され、必要に応じて加硫
されて成形品となる。加硫温度としては通常120℃以上の温度が適しており、
好ましくは140～180℃であり、この温度において1～30分間程度加硫が
行われる。また、必要に応じて約150～180℃の温度で1～48時間程度の
20 後加硫を行い、物性の改善をはかることができる。

またアクリル系エラストマー組成物がアクリルゴム用の架橋剤を含有しない場
合は、ハンドリング、混練の均一性などの観点から、成形加工前にペレット化し
ておくことが好ましい。以下に、そのペレット化について説明する。

25 本発明の樹脂組成物をペレット化する方法は、特に限定はないが、バンバリー
ミキサー、ロールミル、ニーダー、単軸または多軸の押出機などの公知の装置を
用い、適当な温度で加熱しながら機械的に混練することで、ペレット状に賦形す
ることができる。

上記混練時の温度は、使用するアクリル系エラストマー（A）、ポリオルガノ

シロキサン系グラフト重合体（B）、さらに滑剤および／または無機充填剤および／または熱可塑性樹脂の熔融温度などに応じて調整すればよく、たとえば20～300℃で熔融混練することによりペレット化することができる。

5 本発明のアクリル系エラストマー組成物は、成形体として使用することができる。成形としては、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、真空成形、発泡成形、射出成形、インジェクションブローなどの任意の成形加工法例示することができる。これらのうちでは、射出成形が、簡便である点から好ましい。

10 前記樹脂組成物から本発明の成形体を成形する際の条件としては、たとえば射出成形法による場合、一般にシリンダー温度150～240℃、ノズル温度240℃、射出速度：低速、金型温度：40～120℃のごとき成形条件があげられる。

実施例

15 つぎに、本発明の組成物を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

なお、以下における、EA、BA、MEA、MMA、TBMA、TBA、HEAは、それぞれアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸t-ブチル、アクリル酸t-ブチルおよびアクリル酸2-ヒドロキシエチルを意味する。

20 また、本明細書における分子量は、以下に示すGPC分析装置を使用し、クロロホルムを移動相とし、ポリスチレンゲルカラムを使用したGPC測定を行なって求めたポリスチレン換算の分子量である。

<試験方法>

25 （分子量）

アクリル系ブロック共重合体の分子量は、GPC分析装置（システム：ウォーターズ（Waters）社製のGPCシステム、カラム：昭和電工（株）製のShodex K-804（ポリスチレンゲル））で測定した。クロロホルムを移

動相とし、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

(6員環酸無水物基変換分析)

5 アクリル系ブロック共重合体の6員環酸無水物基変換反応の確認は、赤外スペクトル分析((株)島津製作所製、FTIR-8100を使用)および核磁気共鳴分析(BRUKER社製、AM400を使用)により行なった。

核磁気共鳴分析用溶剤として、カルボン酸エステル構造のブロック体は、6員環酸無水物型構造のブロック体とともに、重クロロホルムを測定溶剤として分析を行なった。

(酸基変換分析)

10 ブロック共重合体のカルボン酸基含有単位への分解反応の確認は、赤外スペクトル分析((株)島津製作所製、FTIR-8100を使用)および核磁気共鳴分析(BRUKER社製、AM400を使用)を用いて行なった。核磁気共鳴分析用溶剤として、カルボン酸エステル構造のブロック体は重クロロホルム、カルボン酸含有型ブロック体は重メタノールを測定溶剤として分析を行なった。

15 (硬度)

JIS K6301に準拠し、23℃における硬度(JIS A)を測定した。

(引張特性(機械強度))

20 JIS K7113に記載の方法に準じて、(株)島津製作所製のオートグラフAG-10TB型を用いて測定した。測定はn=3で行ない、試験片が破断したときの強度(MPa)および伸び(%)の平均値を採用した。試験片は2(1/3)号形の形状で、厚さが約2mm厚のものを用いた。試験は、23℃、500mm/分の試験速度で行なった。試験片は、原則として、試験前に温度23±2℃、相対湿度50±5%で48時間以上、状態調節したものを用いた。

25 ダンベル打ち抜き方向は、プレス成形されたシートの場合、特定方向とせず、引張特性評価のダンベル打ち抜き方向は、射出成形体のゲートに対して垂直方向とした。

(圧縮永久歪み)

JIS K6301に準拠し、円柱形成形体を圧縮率25%の条件で100℃、

2 2 時間保持し、室温で 3 0 分放置したのち、成形体の厚さを測定し、歪みの残留度を計算した。

圧縮永久歪み 0 % で歪みが全部回復し、圧縮永久歪み 1 0 0 % で歪みが全く回復しないことを意味する。

5 (耐油性)

A S T M D 6 3 8 に準拠し、1 5 0 °C に保持した A S T M オイル N o . 3 中に組成物の成形体を 7 2 時間浸し、重量変化率 (重量 %) を求めた。また、浸漬後の形状を下記の基準で評価した。

形状 : 保持 = ○、やや膨潤 = ○ ~ △、膨潤 = △、激しく膨潤または一部溶解 = ×、

10 完全溶解 = × ×

(低温脆化性)

J I S K 7 2 1 6 に準拠し、2 mm 厚の成形体シートを 3 8 × 6 mm に切り出して低温脆化温度測定器「標準モデル S 型 (ドライアイス式)」(東洋精機 (株) 製) を用い、ドライアイスとメタノール混合物を冷媒として低温脆化温度を測定した。

15

(低温弾性回復 (T R 特性) 評価法)

J I S K 6 2 6 1 に従い、所定の方法で作製したアクリルゴム組成物の 2 mm 厚のシート状成形体から所定の試験片を切り出し、伸長率 5 0 % での低温弾性回復特性 (T R 特性) の測定を行なった。なお、T R 1 0 は、伸長分のうち 1 0 % の変位が回復した温度、T R 3 0 は、同 3 0 % の変位が回復した温度、T R 5 0 は、同 5 0 % の変位が回復した温度、T R 7 0 は、同 7 0 % の変位が回復した温度を示す。

20

(離型性評価法)

所定の方法に従ったプレス成形後のステンレス板との取り出しの容易さを下記の基準で評価した。○ : 取り出しが容易であった、× : かなりの力で引き剥がす必要があった。

25

<評価用成形体作製法>

アクリル系エラストマーがアクリルゴムの場合、まず、所定量のアクリルゴム、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体粒子、及び酸化防止剤を、プラストミル「MODEL 20C200」（東洋精機（株）製）を用いて所定の条件（試料量：45 g、チャンバー設定温度：23℃、予熱時間：無し、スクリュウ回転数：100 rpm、ブレード：ローラ型R60B2軸、チャンバ容量：60 CC、ミキサー：チッカ耐磨耗ローラミキサーR60HT、混練時間：3分間）で熔融混練した。さらに架橋剤として、安息香酸アンモニウムをアクリルゴム100重量部に対して1.5重量部添加し、所定の条件（上記条件の内、回転数だけを50 rpmに変更）で7分間混練し、塊状のサンプルを得た。このようにして得られた塊状のサンプルを、プレス機「NSF-50」（神藤金属工業所（株）製）を用いて所定の条件（プレス温度：170℃、プレス圧力：5 MPaで15分間プレス後、5 MPaで30℃まで冷却）に従ってプレス成形し、厚さ2 mmのシート状成形体を得た。さらに、該シート状成形体を170℃で所定の時間アニールし、得られたシート状成形体を用いて下記の各評価を行った。

15

<ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体の製造例>

（製造例1）[NM006の合成]

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、水400重量部および10%ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液を12重量部（固形分）を混合したのち50℃に昇温し、液温が50℃に達した後、窒素置換を行った。その後BA10重量部、t-ドデシルメルカプタン3重量部を加えた。30分後、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.01重量部（固形分）、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（SFS）0.3部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム（EDTA）0.01重量部、硫酸第一鉄0.0025重量部を添加し、1時間攪拌した。BA90重量部、t-ドデシルメルカプタン27重量部、および、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.09重量部（固形分）の混合液を3時間かけて連続追加した。その後、2時間の後重合を行い、シードポリマーを含むラテックスを得た。

25

次に、攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、上述のシードポリマーを2重量部（固形分）仕込んだ。その後、別途純水300重量部（シードポリマーを含むラテックスからの持ち込み分を含む）、5%ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液0.5重量部（固形分）、
5 オクタメチルシクロテトラシロキサン98重量部、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン2部の成分からなる混合物をホモミキサーにて7000rpmで5分間攪拌してポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製し、一括で添加した。

次に、10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液1重量部（固形分）を添加した後、系を攪拌しながら窒素気流下で80℃まで昇温させた。80℃到達後、80℃
10 で10時間攪拌を続けたのち、25℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを6.5にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子を含むラテックスを得た。

つづいて攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水240重量部（オルガノシロキサン粒子を含むラテックスからの持ち込み分を含む）、および上記ポリオルガノシロキサン粒子80重量部（固形分）を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に40℃まで昇温させた。
40℃到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（SF S）0.2重量部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム（EDTA）0.01重量部、硫酸第一鉄0.0025重量部を添加したのち、メタクリル酸アリル1重量部とク
20 メンハイドロパーオキサイド0.01重量部（固形分）の混合物を一括で追加し、40℃で1時間攪拌を続けた。その後、MMA14重量部、BA6重量部、および、クメンハイドロパーオキサイド0.04重量部（固形分）の混合物を1.5時間かけて滴下追加し、追加終了後、さらに1時間攪拌を続けることによってポリ
25 ルオルガノシロキサン系グラフト重合体のラテックスを得た。

つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、25%塩化カルシウム水溶液4重量部（固形分）を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを85℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させて

ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体の粉体を得た。

(製造例 2) [B T M 0 0 2 の合成]

次に、攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5
口フラスコに、製造例 1 で作成したシードポリマーを 2 重量部（固形分）仕込ん
5 だ。その後、別途純水 3 0 0 重量部（シードポリマーを含むラテックスからの持
ち込み分を含む）、5 % ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液 0 . 5 重量部
（固形分）、オクタメチルシクロテトラシロキサン 9 8 重量部、メタクリロキシ
シプロピルメチルジメトキシシラン 2 重量部の成分からなる混合物をホモミキサ
ーにて 7 0 0 0 r p m で 5 分間攪拌してポリオルガノシロキサン形成成分のエマ
10 ルジョンを調製し、一括で添加した。

次に、1 0 % ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 1 重量部（固形分）を添加した
後、系を攪拌しながら窒素気流下で 8 0 °C まで昇温させた。8 0 °C 到達後、8 0 °C
で 1 0 時間攪拌を続けたのち、2 5 °C に冷却して 2 0 時間放置した。その後、水
酸化ナトリウムで p H を 6 . 5 にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒
15 子を含むラテックスを得た。

つづいて攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備え
た 5 口フラスコに、純水 2 4 0 重量部（オルガノシロキサン粒子を含むラテック
スからの持ち込み分を含む）、および上記ポリオルガノシロキサン粒子 8 0 重量
部（固形分）を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に 4 0 °C まで昇温させた。
20 4 0 °C 到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（S F S）0 . 2
重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム（E D T A）0 . 0 1 重量部、硫
酸第一鉄 0 . 0 0 2 5 重量部を添加したのち、M M A 1 4 重量部、B A 6 重量部、
および、クメンハイドロパーオキサイド 0 . 0 4 重量部（固形分）の混合物を 1 .
5 時間かけて滴下追加し、追加終了後、さらに 1 時間攪拌を続けることによって
25 ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体のラテックスを得た。

つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を 1 5 % にしたのち、2 5 %
塩化カルシウム水溶液 4 重量部（固形分）を添加して、凝固スラリーを得た。凝
固スラリーを 8 5 °C まで加熱したのち、5 0 °C まで冷却して脱水後、乾燥させて

ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体の粉体をえた。

(製造例 3) [B T M 0 4 8 の合成]

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに、製造例 1 で作成したシードポリマーを 2 重量部 (固形分) 仕込んだ。その後、別途純水 3 0 0 重量部 (シードポリマーを含むラテックスからの持ち込み分を含む)、5 % ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液 0 . 5 重量部 (固形分)、オクタメチルシクロテトラシロキサン 9 8 重量部、メタクリロキシシプロピルメチルジメトキシシラン 3 重量部の成分からなる混合物をホモミキサーにて 7 0 0 0 r p m で 5 分間攪拌してポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製し、一括で添加した。

次に、1 0 % ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 1 重量部 (固形分) を添加した後、系を攪拌しながら窒素気流下で 8 0 °C まで昇温させた。8 0 °C 到達後、8 0 °C で 1 0 時間攪拌を続けたのち、2 5 °C に冷却して 2 0 時間放置した。その後、水酸化ナトリウムで p H を 6 . 5 にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子を含むラテックスを得た。

つづいて攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた 5 口フラスコに、純水 2 4 0 重量部 (オルガノシロキサン粒子を含むラテックスからの持ち込み分を含む)、および上記ポリオルガノシロキサン粒子 8 0 重量部 (固形分) を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に 4 0 °C まで昇温させた。4 0 °C 到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート (S F S) 0 . 2 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム (E D T A) 0 . 0 1 重量部、硫酸第一鉄 0 . 0 0 2 5 重量部を添加したのち、M M A 1 4 重量部、E A 6 重量部、および、クメンハイドロパーオキサイド 0 . 0 4 重量部 (固形分) の混合物を 1 . 5 時間かけて滴下追加し、追加終了後、さらに 1 時間攪拌を続けることによってポリオルガノシロキサン系グラフト重合体のラテックスを得た。

つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を 1 5 % にしたのち、2 5 % 塩化カルシウム水溶液 4 重量部 (固形分) を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを 8 5 °C まで加熱したのち、5 0 °C まで冷却して脱水後、乾燥させて

ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体の粉体をえた。

(製造例4) [PM122の合成]

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、水400重量部および10%ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液
5 を12部(固形分)を混合したのち50℃に昇温し、液温が50℃に達した後、窒素置換を行った。その後BA10部、t-ドデシルメルカプタン3部を加えた。30分後、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.01部(固形分)、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.3部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム(EDTA)0.01部、硫酸第一鉄0.0025部を添加
10 し、1時間攪拌した。BA90部、t-ドデシルメルカプタン27部、および、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.09部(固形分)の混合液を3時間かけて連続追加した。その後、2時間の後重合を行い、シードポリマーを含むラテックスを得た。

次に、攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5
15 口フラスコに、上述のシードポリマーを2部(固形分)仕込んだ。その後、別途純水300部(シードポリマーを含むラテックスからの持ち込み分を含む)、5%ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液0.5部(固形分)、オクタメチルシクロテトラシロキサン98部、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン2.9部の成分からなる混合物をホモミキサーにて7000rpmで5分間攪拌して
20 ポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製し、一括で添加した。次に、10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液1部(固形分)を添加した後、系を攪拌しながら窒素気流下で80℃まで昇温させた。80℃到達後、80℃で10時間攪拌を続けたのち、25℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを6.5にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子
25 を含むラテックスを得た。

つづいて攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水240部(オルガノシロキサン粒子を含むラテックスからの持ち込み分を含む)、および上記ポリオルガノシロキサン粒子70部(固形

分)を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に40℃まで昇温させた。40℃到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.2部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム(EDTA)0.01部、硫酸第一鉄0.0025部を添加したのち、メタクリル酸アリル1部とクメンハイドロパーオキシド0.01部(固形分)の混合物を一括で追加し、40℃で1時間攪拌を続けた。その後、MMA24部、BA6部、および、クメンハイドロパーオキシド0.06部(固形分)の混合物を1.5時間かけて滴下追加し、追加終了後、さらに1時間攪拌を続けることによってグラフト共重合体のラテックスを得た。

つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、25%塩化カルシウム水溶液4部(固形分)を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを85℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体をえた。

(製造例5) [NM015の合成]

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、水400重量部および10%ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液を12部(固形分)を混合したのち50℃に昇温し、液温が50℃に達した後、窒素置換を行った。その後BA10部、t-ドデシルメルカプタン3部を加えた。30分後、パラメンタンハイドロパーオキシド0.01部(固形分)、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.3部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム(EDTA)0.01部、硫酸第一鉄0.0025部を添加し、1時間攪拌した。BA90部、t-ドデシルメルカプタン27部、および、パラメンタンハイドロパーオキシド0.09部(固形分)の混合液を3時間かけて連続追加した。その後、2時間の後重合を行い、シードポリマーを含むラテックスを得た。

次に、攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、上述のシードポリマーを2部(固形分)仕込んだ。その後、別途純水300部(シードポリマーを含むラテックスからの持ち込み分を含む)、5%ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液0.5部(固形分)、オクタメチルシ

クロテトラシロキサン 9 8 部、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン 2. 9 部の成分からなる混合物をホモミキサーにて 7 0 0 0 r p m で 5 分間攪拌してポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製し、一括で添加した。

次に、1 0 % ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 1 部（固形分）を添加した後、
5 系を攪拌しながら窒素気流下で 8 0 °C まで昇温させた。8 0 °C 到達後、8 0 °C で 1 0 時間攪拌を続けたのち、2 5 °C に冷却して 2 0 時間放置した。その後、水酸化ナトリウムで p H を 6 . 2 にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子を含むラテックスを得た。

つづいて攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた 5 口フラスコに、純水 2 4 0 部（オルガノシロキサン粒子を含むラテックスからの持ち込み分を含む）、および上記ポリオルガノシロキサン粒子 7 0 部（固形分）を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に 4 0 °C まで昇温させた。4 0 °C 到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（S F S）0 . 2 部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム（E D T A）0 . 0 1 部、硫酸第一鉄 0 . 0 0 2 5 部を添加したのち、メタクリル酸アリル 1 . 5 部とクメンハイドロパーオキサイド 0 . 0 1 部（固形分）の混合物を一括で追加し、4 0 °C で 1 時間攪拌を続けた。その後、MMA 1 5 . 6 部、メタクリル酸 n - ブチル 1 3 . 5 部、E A 0 . 9 部、および、クメンハイドロパーオキサイド 0 . 0 6 部（固形分）の混合物を 1 . 5 時間かけて滴下追加し、追加終了後、さらに 1 時間攪拌を続けることによってグラフト共重合体のラテックスを得た。
20

つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を 1 5 % にしたのち、2 5 % 塩化カルシウム水溶液 4 部（固形分）を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを 8 0 °C まで加熱したのち、5 0 °C まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト重合体を得た。

25 （製造例 6）[B T M 0 2 6 の合成]

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに、水 4 0 0 重量部および 1 0 % ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液を 1 2 部（固形分）を混合したのち 5 0 °C に昇温し、液温が 5 0 °C に達した後、

窒素置換を行った。その後BA 10部、 γ -ブチロキシメルカプタン3部を加えた。
30分後、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.01部（固形分）、ナトリ
ウムホルムアルデヒドスルホキシレート（SF S）0.3部、エチレンジアミン
4酢酸2ナトリウム（EDTA）0.01部、硫酸第一鉄0.0025部を添加
5 し、1時間攪拌した。BA 90部、 γ -ブチロキシメルカプタン27部、および、
パラメンタンハイドロパーオキサイド0.09部（固形分）の混合液を3時間か
けて連続追加した。その後、2時間の後重合を行い、シードポリマーを含むラテ
ックスを得た。

次に、攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5
10 口フラスコに、上述のシードポリマーを2部（固形分）仕込んだ。その後、別途
純水300部（シードポリマーを含むラテックスからの持ち込み分を含む）、5%
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液0.5部（固形分）、オクタメチルシ
クロテトラシロキサン98部、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン2.
9部の成分からなる混合物をホモミキサーにて7000rpmで5分間攪拌して
15 ポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製し、一括で添加した。

次に、10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液1部（固形分）を添加した後、
系を攪拌しながら窒素気流下で80℃まで昇温させた。80℃到達後、80℃で
10時間攪拌を続けたのち、25℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸
化ナトリウムでpHを6.2にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子
20 を含むラテックスを得た。

つづいて攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備え
た5口フラスコに、純水240部（オルガノシロキサン粒子を含むラテックスか
らの持ち込み分を含む）、および上記ポリオルガノシロキサン粒子75部（固形
分）を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に40℃まで昇温させた。40℃到
25 達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（SF S）0.2部、エチ
レンジアミン4酢酸2ナトリウム（EDTA）0.01部、硫酸第一鉄0.00
25 25部を添加したのち、メタクリル酸アリル1部とクメンハイドロパーオキサ
イド0.01部（固形分）の混合物を一括で追加し、40℃で1時間攪拌を続けた。

その後、MMA 18.75部、BA 5部、メタクリル酸 1.25部、および、クメンハイドロパーオキサイド 0.06部（固形分）の混合物を1.5時間かけて滴下追加し、追加終了後、さらに1時間攪拌を続けることによってグラフト共重合体のラテックスを得た。

- 5 つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、25%塩化カルシウム水溶液4部（固形分）を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを80℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト重合体を得た。

10 <アクリル系ブロック共重合体の製造例>

（製造例7-1） [2A40T6.5の合成]

- 加熱冷却可能な500L攪拌機付反応機の重合容器内を窒素置換したのち、臭化銅840.1g（5.9mol）を計り取り、アセトニトリル（窒素バブリングしたもの）12Lを加えた。30分間70℃で加熱攪拌したのち、開始剤2, 15 5-ジプロモアジピン酸ジエチル421.7g（1.17mol）およびBA 41.4L（288.9mol）、MEA 18.6L（144.5mol）を加えた。85℃で加熱攪拌し、配位子ジエチレントリアミン0.1L（0.59mol）を加えて重合を開始した。

- 重合開始から一定時間ごとに、重合溶液から重合溶液約0.2mlをサンプリングし、サンプリング溶液のガスクロマトグラム分析によりBAの転化率を決定した。ジエチレントリアミンを随時加えることで重合速度を制御した。BAの転化率が94%、MEAの転化率が96%の時点で、TBMA 24.9L（153.8mol）、MMA 24.7L（230.8mol）、塩化銅580g（5.9mol）、酢酸ブチル1.2L（9.1mol）およびトルエン（窒素バブリングしたもの）122.8Lを加えた。同様にして、TBMA、MMAの転化率を決定した。TBMAの転化率が61%、MMAの転化率が56%の時点で、トルエン80Lを加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。

反応溶液をトルエン115Lで希釈し、p-トルエンスルホン酸一水和物13

37 gを加えて室温で3時間攪拌したのち、バッグフィルター(HAYWARD 社製)を用いて固体を除去した。得られたポリマー溶液に吸着剤キョーワード 500 SH (協和化学(株)製)を1642 g加えて室温でさらに3時間攪拌し、バッグフィルターを用い吸着剤を濾過して無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を
5 横型蒸発機(伝熱面積 1 m^2)を用いて乾燥させて溶剤および残存モノマーを除き、目的のブロック共重合体 2A40T6.5を得た。

得られたブロック共重合体 2A40T6.5のGPC分析を行なったところ、数平均分子量(M_n)が93700、分子量分布(M_w/M_n)が1.36であった。

10 (製造例7-2) [ブロック共重合体 2A40T6.5の6員環酸無水物化反応および特性評価]

製造例7-1で得られたブロック共重合体(2A40T6.5)700 gとイルガノックス1010(チバガイギー社製)1.4 gとを、240℃に設定した加圧ニーダー((株)モリヤマ製、DS1-5MHB-E型ニーダー)を用いて
15 70 rpmで20分間熔融混練して、目的の6員環酸無水物基含有アクリル系ブロック共重合体(得られたポリマーを、以下、2A40AN6.5と記載する)を得た。

t-ブチルエステル部位の6員環酸無水物基への変換は、IR(赤外線吸収スペクトル)分析および ^{13}C -NMR(核磁気共鳴スペクトル)分析により確認することができた。
20

すなわち、IR分析では、変換後には 1800 cm^{-1} あたりに酸無水物基に由来する吸収スペクトルが見られるようになることから確認することができた。 ^{13}C -NMR分析では、変換後にはt-ブチル基のメチン炭素由来の82 ppmのシグナルおよびメチル炭素由来の28 ppmのシグナルが消失することから確認
25 することができた。

(製造例8-1) [3A20T6.8の合成]

加熱冷却可能な500 L攪拌機付反応機を用い、2,5-ジブプロモアジピン酸ジエチル427 g(1.18 mol)、BA 25.3 L(176.6 mol)、

EA 24.1 L (222 mol)、MEA 13.6 L (106 mol) の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が95%、EAの転化率が95%、MEAの転化率が98%の時点でTBMA 12.3 L (76.2 mol)、MMA 32.6 L (304.8 mol) を添加した。TBMAの転化率が67%、MMAの転化率が59%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするブロック共重合体 (3A20T6.8) を得た。

得られたブロック共重合体 (3A20T6.8) のGPC分析を行なったところ、数平均分子量 (Mn) が107400、分子量分布 (Mw/Mn) が1.28であった。

10 (製造例8-2) [ブロック共重合体3A20T6.8の6員環酸無水物化反応および特性評価]

製造例8-1で得られたブロック共重合体 (3A20T6.8) 700 gとイルガノックス1010 (チバガイギー社製) 1.4 gとを、240℃に設定した加圧ニーダー ((株) モリヤマ製、DS1-5MHB-E型ニーダー) を用いて
15 70 rpmで20分間熔融混練して、目的の6員環酸無水物基含有ブロック共重合体 (得られたポリマーを、以下、3A20AN6.8と記載する) を得た。

(製造例9-1) [3A50T6の合成]

3A50T6を得るために以下の操作を行なった。加熱冷却可能な500 L攪拌機付反応機を用い、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル424.9 g (1.18 mol)、BA 22.5 L (157 mol)、EA 21.4 L (197 mol)、MEA 12.1 L (94.2 mol) の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が95%、EAの転化率が95%、MEAの転化率が98%の時点でTBMA 34.8 L (215 mol)、MMA 23 L (215 mol) を添加した。TBMAの転化率が67%、MMAの転化率が59%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするブロック共重合体
25 (3A50T6) を得た。

得られたブロック共重合体 (3A50T6) のGPC分析を行なったところ、数平均分子量 (Mn) が101200、分子量分布 (Mw/Mn) が1.28で

あった。

(製造例 9-2) [ブロック共重合体 3A50T6 の 6 員環酸無水物化反応および特性評価]

5 製造例 9-1 で得られたブロック共重合体 (3A50T6) 700 g とイルガノックス 1010 (チバガイギー社製) 1.4 g とを、240℃に設定した加圧ニーダー ((株) モリヤマ製、DS1-5MHB-E 型ニーダー) を用いて 70 rpm で 20 分間溶融混練して、目的の 6 員環酸無水物基含有ブロック共重合体 (得られたポリマーを、以下、3A50AN6 と記載する) を得た。

(製造例 10-1) [3A50T6.5 の合成]

10 加熱冷却可能な 500 L 攪拌機付反応機を用い、2, 5-ジプロモアジピン酸ジエチル 483 g (1.34 mol)、BA 27.3 L (190.6 mol)、EA 26.0 L (239.6 mol)、MEA 14.7 L (114.4 mol) の仕込み比で重合を行ない、BA の転化率が 95%、EA の転化率が 95%、MEA の転化率が 98% の時点で TBMA 34.0 L (210 mol)、MM
15 A 22.5 L (210 mol) を添加した。TBMA の転化率が 67%、MM A の転化率が 59% の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例 1 と同様に製造し、目的とするブロック共重合体 (3A50T6.5) を得た。

得られたブロック共重合体 (3A50T6.5) の GPC 分析を行なったところ、
数平均分子量 (Mn) が 98900、分子量分布 (Mw/Mn) が 1.28 であ
20 った。

(製造例 10-2) [ブロック共重合体 3A50T6.5 の 6 員環酸無水物化反応および特性評価]

製造例 10-1 で得られたブロック共重合体 (3A50T6.5) 700 g とイルガノックス 1010 (チバガイギー社製) 1.4 g とを、240℃に設定した
25 加圧ニーダー ((株) モリヤマ製、DS1-5MHB-E 型ニーダー) を用いて 70 rpm で 20 分間溶融混練して、目的の 6 員環酸無水物基含有ブロック共重合体 (得られたポリマーを、以下、3A50AN6.5 と記載する) を得た。

(製造例 11-1) [3A50T6.1 の合成]

加熱冷却可能な500L攪拌機付反応機を用い、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル634g (1.76mol)、BA 33.8L (235.5mol)、EA 32.1L (296mol)、MEA 18.2L (141.3mol)の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が96%、EAの転化率が95%、MEAの転化率が97%の時点でTBMA 33.4L (206mol)、MMA 22.0L (206.1mol)を添加した。TBMAの転化率が91%、MMAの転化率が94%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするアクリル系ブロック共重合体(3A50T6.1)を得た。

得られたアクリル系ブロック共重合体(3A50T6.1)のGPC分析を行なったところ、数平均分子量(Mn)が104400、分子量分布(Mw/Mn)が1.31であった。

(製造例11-2) [ブロック共重合体3A50T6.1の6員環酸無水物化反応および特性評価]

製造例11-1で得られたアクリル系ブロック共重合体(3A50T6.1)得られた重合体100重量部に対して、イルガノックス1010 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製) 0.6重量部を配合し、ベント付二軸押出機(44mm、L/D=42.25) (日本製鋼所(株)製)を用い、300rpmの回転数、設定温度240℃で押出混練して、目的の酸無水物基含有アクリル系ブロック共重合体を得た。また、この時、二軸押出機の先端に水中カットペレタイザー(GALA INDUSTRIES INC. 製CLS-6-8.1 COMPACT LAB SYSTEM)を接続し、水中カットペレタイザーの循環水中に防着剤としてアルフローH-50ES (日本油脂株式会社製)を添加することで、防着性のない球形状のペレット(以下、3A50AN6.1と記載する)を得た。

(製造例12-1) [3A60T6の合成]

加熱冷却可能な500L攪拌機付反応機を用い、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル634g (1.76mol)、BA 33.8L (235.5mol)、EA 32.1L (296mol)、MEA 18.2L (141.3mol)

の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が96%、EAの転化率が95%、MEAの転化率が96%の時点でTBMA 40.5 L (249.9 mol)、MMA 17.8 L (166.6 mol)を添加した。TBMAの転化率が95%、MMAの転化率が92%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするアクリル系ブロック共重合体(3A60T6)を得た。

得られたアクリル系ブロック共重合体(3A60T6)のGPC分析を行なったところ、数平均分子量(Mn)が102100、分子量分布(Mw/Mn)が1.30であった。

(製造例12-2) [アクリル系ブロック共重合体3A60T6の6員環酸無水物化反応および特性評価]

製造例12-1で得られたアクリル系ブロック共重合体(3A60T6)得られた重合体100重量部に対して、イルガノックス1010(チバ・スペシアルティ・ケミカルズ(株)製)0.3重量部を配合し、ベント付二軸押出機(44 mm、L/D=42.25)(日本製鋼所(株)製)を用い、300 rpmの回転数、設定温度240℃で押出混練して、目的の酸無水物基含有アクリル系ブロック共重合体を得た。また、この時、二軸押出機の先端に水中カットペレタイザー(GALA INDUSTRIES INC. 製CLS-6-8.1 COMPACT LAB SYSTEM)を接続し、水中カットペレタイザーの循環水中に防着剤としてアルフローH-50ES(日本油脂株式会社製)を添加することで、防着性のない球形状のペレットを(以下、3A60AN6と記載する)を得た。

(製造例13-1) [3A70T6の合成]

加熱冷却可能な500 L攪拌機付反応機を用い、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル634 g (1.76 mol)、BA 33.8 L (235.5 mol)、EA 32.1 L (296 mol)、MEA 18.2 L (141.3 mol)の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が96%、EAの転化率が95%、MEAの転化率が96%の時点でTBMA 45.5 L (281 mol)、MMA 12.9 L (120 mol)を添加した。TBMAの転化率が93%、MMAの

転化率が91%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするアクリル系ブロック共重合体(3A70T6)を得た。

得られたアクリル系ブロック共重合体(3A70T6)のGPC分析を行なったところ、数平均分子量(Mn)が95600、分子量分布(Mw/Mn)が1.31であった。

(製造例13-2) [アクリル系ブロック共重合体3A70T6の6員環酸無水物化反応および特性評価]

製造例13-1で得られたアクリル系ブロック共重合体(3A70T6)得られた重合体100重量部に対して、イルガノックス1010(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製)0.3重量部を配合し、ペント付二軸押出機(44mm、L/D=42.25)(日本製鋼所(株)製)を用い、300rpmの回転数、設定温度240℃で押出混練して、目的の酸無水物基含有アクリル系ブロック共重合体を得た。また、この時、二軸押出機の先端に水中カットペレタイザー(GALA INDUSTRIES INC. 製CLS-6-8.1 COMPACT LAB SYSTEM)を接続し、水中カットペレタイザーの循環水中に防着剤としてアルフローH-50ES(日本油脂株式会社製)を添加することで、防着性のない球形状のペレットを(以下、3A70AN6と記載する)を得た。

(実施例1)

アクリルゴム(日本ゼオン製、商品名AR42W)100重量部と製造例1で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト重合体粒子(NM006)35重量部、酸化防止剤1重量部(チバガイギー製、商品名イルガノックス1010)、および、安息香酸アンモニウム1.5重量部を、所定の方法に従い、プラストミル「MODEL 20C200」(東洋精機(株)製)を用いて塊状のサンプルを得た。このようにして得られた塊状のサンプルを所定の方法に従ってプレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得た。さらに、該シート状成形体を170℃で4時間アニールし、得られたシート状成形体を用いて引張り特性、低温脆化温

度、および、耐油性を測定した。また、プレス成形時の離型性も併せて評価した。結果を表 1 に示す。

(実施例 2)

5 実施例 1 において、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体を製造例 2 に記載のもの (BTM002) を使用し、あとは同様に評価用のシート状成形体を作成し、各特性を評価した。結果を表 1 に示す。

(比較例 1)

10 実施例 1 に記載の方法において、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体を添加せず、あとは同様の方法でシート状成形体を作成し、各特性を評価した。結果を表 1 に示す。

【表 1】

			実施例 1	実施例 2	比較例 1
引張り特性	100%モジュラス	MPa	0.5	0.4	0.2
	破断強度	MPa	2.1	1.6	1.3
	破断伸び	%	530	500	505
脆化温度		℃	-39	-48	-32
耐油性		%	22	23	19
離型性			○	○	×

(実施例 3)

15 アクリルゴム (日本ゼオン製、商品名 AR31) 100 重量部と製造例 3 で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト重合体粒子 (BTM048) 45 重量部、酸化防止剤 1 重量部 (チバガイギー製、商品名 イルガノックス 1010)、および、安息香酸アンモニウム 1.5 重量部を、所定の方法に従い、プラストミル「MODEL20C200」(東洋精機 (株) 製) を用いて塊状のサンプルを得た。このようにして得られた塊状のサンプルを所定の方法に従ってプレス成形
20 し、厚さ 2 mm のシート状成形体を得た。さらに、該シート状成形体を 170℃ で 8 時間アニールし、得られたシート状成形体を用いて引張り特性、低温脆化温

度、低温弾性回復特性（TR特性）、および、耐油性を測定した。また、プレス成形時の離型性も併せて評価した。結果を表2に示す。

（比較例2）

実施例3に記載の方法において、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体を
5 添加せず、あとは同様の方法でシート状成形体を作成し、各特性を評価した。結果を表2に示す。

【表2】

			実施例3	比較例2
引張り特性	100%モジュラス	MPa	0.5	0.4
	破断強度	MPa	2.9	2.5
	破断伸び	%	510	498
脆化温度		℃	-60	-20
TR特性	TR10	℃	-16	13
	TR30	℃	-13	-10
	TR50	℃	-10	-6
	TR70	℃	-5	回復せず
耐油性		%	20	13
離型性			○	×

表1（実施例1、実施例2、および比較例1）の結果から明らかなように、引
10 張り特性や耐油性を大きく低下させることなく、低温特性を大きく改善することが可能となる。さらには、表2の結果からも分かるように、低温脆化温度に加えて、低温弾性回復（TR特性、低温での引張り永久歪み）についても、引張り特性や耐油性を大きく低下させることなく、改善することが可能である。

（実施例4）

15 製造例7-2で得られたアクリル系ブロック共重合体（2A40AN6.5）
36gと製造例4で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト重合体（PM122）9gを、まず50℃に設定したプラストミル「MODEL20C200」（東

洋精機（株）製）を用いて150rpmで5分間熔融混練した。その際、樹脂同士のせん断発熱による樹脂温度の上昇が終わった時点で同回転数の下で設定温度を220℃にし10分間熔融混練した。得られた塊状のサンプルを220℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、圧縮永久歪と硬度を測定した。

また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果を表3に示す。

（実施例5）

製造例7-2で得られたアクリル系ブロック共重合体（2A40AN6.5）33.3gと製造例4で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト重合体（PM122）11.7gを、まず50℃に設定したプラストミル「MODEL20C200」（東洋精機（株）製）を用いて150rpmで5分間熔融混練した。その際、樹脂同士のせん断発熱による樹脂温度の上昇が終わった時点で同回転数の下で設定温度を220℃にし10分間熔融混練した。得られた塊状のサンプルを220℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、硬度を測定した。

また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果を表3に示す。

（実施例6）

製造例10-2で得られたアクリル系ブロック共重合体（3A50AN6.5）27.3gと製造例4で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト重合体（PM122）17.7gを、まず50℃に設定したプラストミル「MODEL20C200」（東洋精機（株）製）を用いて150rpmで5分間熔融混練した。その際、樹脂同士のせん断発熱による樹脂温度の上昇が終わった時点で同回転数の下で設定温度を220℃にし10分間熔融混練した。得られた塊状のサンプルを220℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久歪み評価

用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、硬度を測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ 2 mm のシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果を表 3 に示す。

(実施例 7)

5 製造例 7-2 で得られたアクリル系ブロック共重合体 (2 A 4 0 A N 6 . 5)
5 . 5 g、製造例 8-2 で得られたアクリル系ブロック共重合体 (3 A 2 0 A N
6 . 8) 1 0 . 9 g、製造例 9-2 で得られたアクリル系ブロック共重合体 (3 A
5 0 A N 6) 1 0 . 9 g、製造例 4 で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト
10 重合体 (P M 1 2 2) 1 7 . 7 g をまず 5 0 ° C に設定したプラストミル「MOD
E L 2 0 C 2 0 0」(東洋精機(株)製)を用いて 1 5 0 r p m で 5 分間溶融混
練した。その際、樹脂同士のせん断発熱による樹脂温度の上昇が終わった時点で
同回転数の下で設定温度を 2 2 0 ° C にし、回転数を 1 0 0 r p m 中に滑剤(日本
油脂株式会社製アルフロー H-5 0 E S) 0 . 0 5 g と無機充填剤(日本アエロジ
15 株式会社製アエロジル R 9 7 2)を 2 . 2 g 投入し、投入完了後、再度回転数を
1 5 0 r p m にした後 1 0 分間溶融混練した。得られた塊状のサンプルを 2 2
0 ° C で熱プレス成形し、直径 3 0 mm および厚さ 1 2 mm の圧縮永久歪み評価用
の円柱状成形体を得、得られた成形体について、硬度を測定した。

また、同様に熱プレス成形し、厚さ 2 mm のシート状成形体を得、得られたシ
ート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果を
20 表 3 に示す。

(比較例 3)

製造例 7-2 で得られたアクリル系ブロック共重合体 (2 A 4 0 A N 6 . 5) 4
5 g を、2 2 0 ° C に設定したプラストミル「MODEL 2 0 C 2 0 0」(東洋精
機(株)製)を用いて 1 0 0 r p m で 1 5 分間溶融混練した。得られた塊状のサ
25 ンプルを 2 2 0 ° C で熱プレス成形し、直径 3 0 mm および厚さ 1 2 mm の圧縮永
久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、圧縮永久歪と硬度
を測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ 2 mm のシート状成形体を得、
得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定し

た。結果は表 3 に示す。

(比較例 4)

製造例 8-2 で得られたアクリル系ブロック共重合体 (3 A 2 0 A N 6.8) 4
5 g を、220℃に設定したプラストミル「MODEL 20C200」(東洋精
機(株)製)を用いて100rpmで15分間熔融混練した。得られた塊状のサ
ンプルを220℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永
久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、圧縮永久歪と硬度
を測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、
得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定し
た。結果は表 3 に示す。

(比較例 5)

製造例 9-2 で得られたアクリル系ブロック共重合体 (3 A 5 0 A N 6) 45
g を、220℃に設定したプラストミル「MODEL 20C200」(東洋精機
(株)製)を用いて100rpmで15分間熔融混練した。得られた塊状のサン
15 プルを220℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久
歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、圧縮永久歪と硬度を
測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、得
られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。
結果は表 3 に示す。

(比較例 6)

製造例 10-2 で得られたアクリル系ブロック共重合体 (3 A 5 0 A N 6.5)
45 g を、220℃に設定したプラストミル「MODEL 20C200」(東洋
精機(株)製)を用いて100rpmで15分間熔融混練した。得られた塊状の
サンプルを220℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮
25 永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、圧縮永久歪と硬
度を測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、
得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定し
た。結果は表 3 に示す。

(比較例 7)

製造例 9-2 で得られたブロック共重合体 (3A50AN6) 18g、製造例 8-2 で得られたブロック共重合体 (3A20AN6.8) 18g、製造例 7-2 で得られたブロック共重合体 (2A40AN6.5) 9g、をまず 220℃ に設定したプラストミル「MODEL 20C200」(東洋精機(株)製)を用いて 100rpm で 5 分間溶融混練し、滑剤(日本油脂株式会社製アルフロー H-50 ES) 0.05g と無機充填剤(日本アエロジル株式会社製アエロジル R972) 2.2g を投入した後 10 分間溶融混練した。得られた塊状のサンプルを 220℃ で熱プレス成形し、直径 30mm および厚さ 12mm の圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、硬度を測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ 2mm のシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果を表 3 に示す。

【表 3】

			実施例				比較例				
番号			4	5	6	7	3	4	5	6	7
組成 (部)	アクリル系 ブロック 共重合体	2A40AN6.5	100	100		20	100				20
		3A20AN6.8				40		100			40
		3A50AN6				40			100		40
		3A50AN6.5			100					100	
	ポリオルガノシロキサン 系 グラフト共重合体	PM122	25	35	65	65					
		(対ブロック体重量%)	(20)	(25.9)	(39.4)	(39.4)					
	滑剤	滑剤1				0.2					0.2
充填剤	無機充填剤1				8					8	
評価 結果	硬度(JIS-A)		30	32	68	83	25	67	66	44	56
	低温脆化性	脆化温度(℃)	-57.5	-60	-65 \geq	-59	-39.5	-24	-27	-29	-18
	引張特性	破断強度(MPa)	7	7	11	10	7	12	15	13.7	11
		弾性率(MPa)	1.1	1.5	5.1	16	0.5	3	5	1.2	3
		破断伸び(%)	292	292	352	295	282	300	255	323	260
	耐油性	重量変化率(wt%)	26	23	32	28	33	17	16	19	19
		浸漬後の形状	○	○	○	○	△	○	○	○	○
圧縮永久歪	(%)	48	-	-	-	50	75	54	50	-	

表 3 (実施例 4~7 および比較例 3~7) の結果から明らかなように、実施例 4、5、6 で示した本発明のアクリル系ブロック共重合体にポリオルガノシロキ

サン系グラフト重合体を導入された組成物からなる成形体は、比較例 3、6 に示したアクリル系ブロック共重合体単独だけの成形体よりも良好な引張特性、圧縮永久歪、耐油性を維持して、引張特性の弾性率と低温特性が非常に良好であることがわかる。加えて、実施例 7 で示したポリオルガノシロキサン系グラフト重合体、滑剤および無機充填剤を導入することで、比較例 3～7 よりも引張特性の弾性率と低温特性が著しく良好な材料であることがわかる。

(実施例 8)

製造例 1 1-2 で得られたアクリル系ブロック共重合体 (3 A 5 0 A N 6 . 1) 7 2 7 g と製造例 4 で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 (PM 1 2 2) 4 7 2 . 7 g を、均一分散されるようにハンドブレンドにて十分に混合した。混練条件を C 1 ~ C 4 : 5 0 °C、C 5 : 1 0 0 °C、C 6 : 1 5 0 °C、C 7 : 2 0 0 °C、ダイヘッド : 2 2 0 °C、回転数 : 1 0 0 r p m、ダイス部に 1 0 0 メッシュ、1 5 0 メッシュ、1 0 0 メッシュのステンレス製金網を 3 枚重ねて装填したベント付き 2 軸押出し機「TEX 3 0 H S S - 2 5 . 5 P W - 2 V」(日本製鋼所製)で熔融混練した。押出されたストランドは射出成形しやすいようにペレタイザー「SCF - 1 0 0」(いすゞ化工機株式会社製)でペレットを得た。8 0 °C、3 時間以上乾燥して得られたペレットは、型締め圧力 8 0 T O N の射出成形機「IS - 8 0 E P N」(東芝機械社製)にてノズル温度 2 4 0 °C、射出圧力 5 0 %、射出速度 5 0 %、金型温度 8 0 °C で射出成形し、1 2 0 × 1 2 0 × 2 mm の平板を得、得られた成形体を 3 枚重ねて硬度を測定し、2 mm の平板を各評価に必要な形状に打ち抜いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果を表 4 に示す。

(実施例 9)

製造例 1 2-2 で得られたアクリル系ブロック共重合体 (3 A 6 0 A N 6) 1 5 1 5 . 2 g と製造例 5 で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 (NM 1 5) 9 8 4 . 8 g を、均一分散されるようにハンドブレンドにて十分に混合した。混練および、射出成形は実施例 8 と同条件にて成形し、1 2 0 × 1 2 0 × 2 mm の平板を得、得られた成形体を 3 枚重ねて硬度を測定し、2 mm の平板を各

評価に必要な形状に打ち抜いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果を表4に示す。

(実施例10)

製造例13-2で得られたアクリル系ブロック共重合体(3A70AN6) 7
5 27gと製造例5で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト重合体(NM1
5)472.7gを、均一分散されるようにハンドブレンドにて十分に混合した。
混練および、射出成形は実施例8と同条件にて成形し、120×120×2mm
の平板を得、得られた成形体を3枚重ねて硬度を測定し、2mmの平板を各評価
10 に必要な形状に打ち抜いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結
果を表4に示す。

(実施例11)

製造例13-2で得られたアクリル系ブロック共重合体(3A70AN6) 5
33.3gと製造例6で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト重合体(BM
T26)266.7gを、均一分散されるようにハンドブレンドにて十分に混合した。
15 混練および射出成形は実施例8と同条件にて成形し、120×120×2mmの
平板を得、得られた成形体を3枚重ねて硬度を測定し、2mmの平板を各評価に
必要な形状に打ち抜いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果
を表4に示す。

(実施例12)

製造例13-2で得られたアクリル系ブロック共重合体(3A70AN6) 1
466.3gと製造例5で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト重合体
(NM15)953.1gおよび熱可塑性樹脂(ナイロン6字部興産(株)社製101
3B)73.3gを、均一分散されるようにハンドブレンドにて十分に混合した。
混練条件をC1~C4:50℃、C5:80℃、C6:100℃、C7:240℃、
25 ダイヘッド:240℃、回転数:100rpm、ダイス部に100メッシュ、1
50メッシュ、100メッシュのステンレス製金網を3枚重ねて装填したベント
付き2軸押出し機「TEX30HSS-25.5PW-2V」(日本製鋼所製)
で熔融混練した。押出されたストランドは射出成形しやすいようにペレタイザー

「SCF-100」（いすゞ化工機株式会社製）でペレットを得た。射出成形は実施例8と同条件にて成形し、 $120 \times 120 \times 2$ mmの平板を得、得られた成形体を3枚重ねて硬度を測定し、2 mmの平板を各評価に必要な形状に打ち抜いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果を表4に示す。

- 5 （実施例13） [アクリル系ブロック共重合体（3A50AN6.1）とポリオルガノシロキサン系グラフト重合体（NM15）および滑剤（アミノ変性シリコーン）の混合物の射出成形体の物性]

製造例11-2で得られたアクリル系ブロック共重合体（3A50AN6.1）
1918.6 gと製造例5で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト重合体
10 (NM15)575.6 gおよび滑剤（アミノ変性シリコーン日本ユニカー(株)社製
FZ-3508）5.8 gを、均一分散されるようにハンドブレンドにて十分に混
合した。混練および射出成形は実施例8と同条件にて成形し、 $120 \times 120 \times$
2 mmの平板を得、得られた成形体を3枚重ねて硬度を測定し、2 mmの平板を
各評価に必要な形状に打ち抜いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定し
15 た。結果を表4に示す。

（実施例14） [アクリル系ブロック共重合体（3A70AN6）とポリオルガノシロキサン系グラフト重合体（NM15）および無機充填剤（カーボンブラック）の混合物の射出成形体の物性]

製造例13-2で得られたアクリル系ブロック共重合体（3A70AN6）6
20 04.2 gと製造例5で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト重合体(NM
15)392.7 gおよび無機充填剤（カーボンブラック旭カーボン(株)社製旭#
15）3.0 gを、均一分散されるようにハンドブレンドにて十分に混合した。
混練および射出成形は実施例8と同条件にて成形し、 $120 \times 120 \times 2$ mmの
平板を得、得られた成形体を3枚重ねて硬度を測定し、2 mmの平板を各評価に
25 必要な形状に打ち抜いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果
を表4に示す。

（比較例8） [アクリル系ブロック共重合体（3A50AN6.1）の射出成形体の物性]

製造例 1 1 - 2 で得られたアクリル系ブロック共重合体 (3 A 5 0 A N 6 . 1) を射出成形で実施例 8 と同条件にて成形し、1 2 0 × 1 2 0 × 2 mm の平板を得、得られた成形体を 3 枚重ねて硬度を測定し、2 mm の平板を各評価に必要な形状に打ち抜いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果を表 4 に示す。

(比較例 9) [アクリル系ブロック共重合体 (3 A 6 0 A N 6) の射出成形体の物性]

製造例 1 2 - 2 で得られたアクリル系ブロック共重合体 (3 A 6 0 A N 6) を射出成形で実施例 8 と同条件にて成形し、1 2 0 × 1 2 0 × 2 mm の平板を得、得られた成形体を 3 枚重ねて硬度を測定し、2 mm の平板を各評価に必要な形状に打ち抜いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果を表 4 に示す。

(比較例 1 0) [アクリル系ブロック共重合体 (3 A 7 0 A N 6) の射出成形体の物性]

製造例 1 3 - 2 で得られたアクリル系ブロック共重合体 (3 A 7 0 A N 6) を射出成形で実施例 8 と同条件にて成形し、1 2 0 × 1 2 0 × 2 mm の平板を得、得られた成形体を 3 枚重ねて硬度を測定し、2 mm の平板を各評価に必要な形状に打ち抜いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果を表 4 に示す。

【表 4】

			実施例							比較例				
番号			8	9	10	11	12	13	14	8	9	10		
組成 (部)	アクリル系 ブロック 共重合体	3A50AN6.1	100					100		100				
		3A60AN6		100							100			
		3A70AN6			100	100	100		100			100		
	ポリオルガノ シロキサン系 グラフト重合体	PM122 (対ブロック体重量%)	45 (31)											
		NM15 (対ブロック体重量%)		65 (39.4)	65 (39.4)		65 (39.4)	30 (23.1)	65 (39.4)					
		BTM26 (対ブロック体重量%)				50 (33.3)								
	熱可塑性樹脂	Ny6 1013B					5							
	滑剤	アミノ変性シリコン						0.3						
顔料	旭 #15							0.5						
評価 結果	硬度(JIS-A)		68	74	72	63	72	61	74	46	40	41		
	低温脆化性		脆化温度(℃)		-45	-65≧	-55	-48.5	-65≧	-52.5	-65≧	-36.5	-34.5	-32.5
	引張特性	破断強度(MPa)	10.5	10.5	10	9.5	10.4	10.2	10.6	10.4	11.5	10.6		
		弾性率(MPa)	6.9	11.8	9.6	4.7	14.3	5.6	10.8	4.9	1.7	1.8		
		破断伸び(%)	338	343	335	315	277	302	335	295	313	307		
	耐油性	重量変化率(wt%)	28	31	30	27	27	26	30	18	17	17		
		浸漬後の形状	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

表 4（実施例 8～14 および比較例 8～10）の結果から明らかなように、実施例 8、9、10、11 で示した本発明のアクリル系ブロック共重合体にポリオルガノシロキサン系グラフト重合体を導入された組成物からなる成形体は、比較例 8、9、10 に示したアクリル系ブロック共重合体単独だけの成形体よりも良好な引張特性、耐油性を維持して、引張特性の弾性率と低温特性が非常に良好であることがわかる。加えて、実施例 12、13、14 で示したポリオルガノシロキサン系グラフト重合体、熱可塑性樹脂、滑剤および無機充填剤を導入することでも、比較例 8～10 よりも引張特性の弾性率と低温特性が著しく良好な材料であることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明から得られるアクリル系エラストマー組成物は、ガスケット、パッキン類を中心に広く使用することができる。特に自動車・電気・電子用部品の成形体用途に好適に使用できる。例えば自動車分野ではボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールガスケット、ドアガラス用ガスケットに使用することができる。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、特にエンジンマウン

トラバーに使用することができる。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンオイル用シール材などに使用することができる。自動車の足回りに用いられるブーツやカバーとしては、等速ジョイント用ブーツ、ラックアンドオピニオンブーツ、ストラットブーツ、ステアリングラックブーツ、サスペンション用ダストカバー、サスペンション・タイロッド用ダストカバー、スタビライザ・ダイロッド用ダストカバーなどの各種ダストカバーなどに使用することができる。また、排ガス清浄装置部品、ブレーキ部品にも使用できる。家電分野では、パッキン、Ｏリング、ベルトなどに使用できる。具体的には、照明器具用の飾り類、防水パッキン類、防振ゴム類、防虫パッキン類、クリーナ用の防振・吸音と空気シール材、電気温水器用の防滴カバー、防水パッキン、ヒータ部パッキン、電極部パッキン、安全弁ダイアフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチームオープンレンジ及びジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出し口シールなど燃焼機器用のオイルパッキン、Ｏリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイアフラム弁、送気管など、音響機器用のスピーカーガasket、スピーカーエッジ、ターンテーブルシート、ベルト、プーリー等が挙げられる。建築分野では、構造用ガasket（ジッパーガasket）、空気膜構造屋根材、防水材、定形シーリング材、防振材、防音材、セッティングブロック、摺動材等を使用できる。スポーツ分野では、スポーツ床として全天候型舗装材、体育館床等、スポーツシューズとして靴底材、中底材等、球技用ボールとしてゴルフボール等を使用できる。防振ゴム分野では、自動車用防振ゴム、鉄道車両用防振ゴム、航空機用防振ゴム、防舷材等を使用できる。海洋・土木分野では、構造用材料として、ゴム伸縮継手、

5 20 25

支承、止水板、防水シート、ラバーダム、弾性舗装、防振パット、防護体等、工事副材料としてゴム型枠、ゴムパッカー、ゴムスカート、スポンジマット、モルタルホース、モルタルストレーナ等、工事補助材料としてゴムシート類、エアホース等、安全対策商品としてゴムブイ、消波材等、環境保全商品としてオイルフ

エンス、シルトフェンス、防汚材、マリンホース、ドレッシングホース、オイルスキマー等に使用できる。その他、板ゴム、マット、フォーム板等にも使用できる。

5

10

15

20

25

請求の範囲

1. (A) アクリル系エラストマー、及び (B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体からなることを特徴とするアクリル系エラストマー組成物。

2. (A) アクリル系エラストマー 50～98 重量%、及び

5 (B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 50～2 重量%、

からなることを特徴とする請求項 1 記載のアクリル系エラストマー組成物。

3. (A) アクリル系エラストマーが、アクリルゴムであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のアクリル系エラストマー組成物。

4. アクリルゴムが、アクリルゴム全体中、架橋単量体単位を 0.01～20 重量%含有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のアクリル系エラストマー組成物。

5. アクリルゴムと (B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体の合計 100 重量部に対して、架橋剤を 0.005～10 重量部含有することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のアクリル系エラストマー組成物。

15 6. (A) アクリル系エラストマーが、

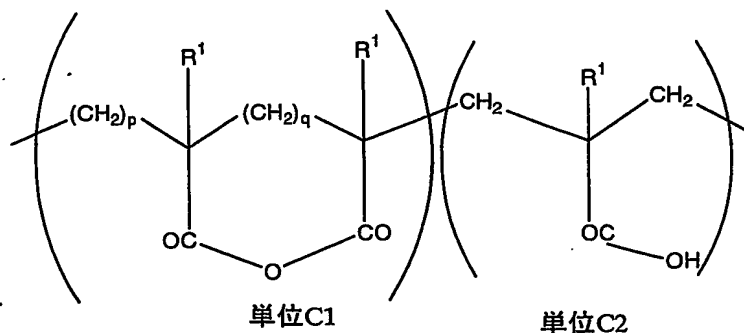
(a) アクリル系重合体ブロックと、

(b) メタアクリル系重合体ブロックからなる、

アクリル系ブロック共重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のアクリル系エラストマー組成物。

20 7. アクリル系ブロック共重合体中に、

一般式 (1) :



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい、

pは0または1の整数、qは0～3の整数)で表わされる酸無水物基を含有する単位(c 1) および/又はカルボキシル基を含有する単位(c 2) からなる単位を有することを特徴とする請求項 1、2、6 のいずれかに記載のアクリル系エラストマー組成物。

5 8. アクリル系ブロック共重合体全体中、カルボキシル基を含有する単位(c 2) を0. 1～50重量%含有することを特徴とする請求項 1、2、6、7 のいずれか1項に記載のアクリル系エラストマー組成物。

9. アクリル系ブロック共重合体全体中、アクリル系重合体ブロック(a) を40～90重量%含有し、メタアクリル系重合体ブロック(b) 60～10重量%含有することを特徴とする請求項 1、2、6、7、8 のいずれか1項に記載のアクリル系エラストマー組成物。

10 10. アクリル系重合体ブロック(a) が、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-メトキシエチルからなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体を含有する単位50～100重量%、及びこれらと共重合可能な他のアクリル酸エステルおよび/又は他のビニル系単量体を含有する単位0～50重量%からなることを特徴とする請求項 1、2、6、7、8、9 のいずれか1項に記載のアクリル系エラストマー組成物。

11. アクリル系重合体ブロック(a) 全体中、アクリル酸2-メトキシエチル5重量%～90重量%、及びアクリル酸n-ブチル5重量%～90重量%、更に
20 アクリル酸エチル5重量%～90重量%を含有することを特徴とする請求項 10 記載のアクリル系エラストマー組成物。

12. アクリル系ブロック共重合体が原子移動ラジカル重合により製造されたものであることを特徴とする請求項 1、2、6、7、8、9、10、11 のいずれか1項に記載のアクリル系エラストマー組成物。

25 13. (B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体が、グラフト成分含有量5～40重量%とポリオルガノシロキサン含有量95～60重量%からなるポリオルガノシロキサン系グラフト重合体であることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれか1項に記載のアクリル系エラストマー組成物。

14. (B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体のグラフト成分全体中のメタアクリル酸アルキル含量が5～99.5重量%、アクリル酸アルキル含量が95～0.5重量%であるポリオルガノシロキサン系グラフト重合体であることを特徴とする請求項1から13のいずれか1項に記載のアクリル系エラストマー組成物。

15. (B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体のグラフト成分全体中のメタアクリル酸アルキル成分がメタアクリル酸n-ブチル0.5～50重量%を必須とすることを特徴とする請求項14に記載のアクリル系エラストマー組成物。

16. (B) ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体のグラフト全体中メタアクリル酸またはアクリル酸0.5～10重量%を含有することを特徴とする請求項13に記載のアクリル系エラストマー組成物。

17. (A) アクリル系エラストマーが、アクリル系重合体ブロック(a1)およびメタクリル系重合体ブロック(b)からなるアクリル系ブロック共重合体(E-1)と、アクリル系重合体ブロック(a1)とは異なるアクリル系重合体ブロック(a2)およびメタクリル系重合体ブロック(b)からなるアクリル系ブロック共重合体(E-2)の混合物からなるアクリル系ブロック共重合体であって、アクリル系ブロック共重合体(E-1)の低温脆化温度が、アクリル系ブロック共重合体(E-2)の低温脆化温度よりも5℃以上高いことを特徴とする請求項1または2に記載のアクリル系エラストマー組成物。

18. (A) アクリル系エラストマー100重量部に対して、滑剤0.1～10重量部、無機充填剤0.1～100重量部、熱可塑性樹脂0.1～100重量部を含有することを特徴とする請求項1から17のいずれか1項に記載のアクリル系エラストマー組成物。

19. 請求項1から18のいずれか1項に記載のアクリル系エラストマー組成物からなる成形体。

20. 請求項19に記載のアクリル系エラストマー組成物の成形体からなる自動車・電気・電子用部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L33/08, 53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L33/00-14, 53/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-114808 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), Full text (Family: none)	1-5, 13-16
X	JP 2000-302941 A (Kaneka Corp.), 31 October, 2000 (31.10.00), Full text (Family: none)	1-5, 13-16, 18-19
X	JP 6-49313 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 22 February, 1994 (22.02.94), Full text (Family: none)	1-5, 13-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 June, 2004 (01.06.04)Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003806

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-172338 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 July, 1991 (25.07.91), Full text (Family: none)	1-5, 13-16, 19-20
Y	JP 6-116498 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 26 April, 1994 (26.04.94), Full text (Family: none)	1-5, 13-16, 18-20
Y	JP 1-103636 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., et al.), 20 April, 1989 (20.04.89), Full text & EP 279414 A2 & US 5010137 A1	1-5, 13-16, 18-20
A	JP 9-249784 A (Sumika A & L Inc.), 22 September, 1997 (22.09.97), Full text (Family: none)	7
A	JP 60-67557 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 17 April, 1985 (17.04.85), Full text (Family: none)	7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/003806

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 33/08, 53/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 33/00-14, 53/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-114808 A(三菱レイヨン株式会社)2001. 04. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 13-16
X	JP 2000-302941 A(鐘淵化学工業株式会社)2000. 10. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 13-16, 18-19
X	JP 6-49313 A(三菱レイヨン株式会社)1994. 02. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 13-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 06. 2004

国際調査報告の発送日

22. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 3-172338 A(信越化学工業株式会社)1991. 07. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 13-16, 19-20
Y	JP 6-116498 A(日本ゼオン株式会社)1994. 04. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 13-16, 18-20
Y	JP 1-103636 A(日本合成ゴム株式会社 外1名)1989. 04. 20, 全文 & EP 279414 A2 & US 5010137 A1	1-5, 13-16, 18-20
A	JP 9-249784 A(住化エイピーエス・ラテックス株式会社)1997. 09. 22, 全文, (ファミリーなし)	7
A	JP 60-67557 A(三菱レイヨン株式会社)1985. 04. 17, 全文 (ファミリーなし)	7